

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

Ester Carvalho de Souza

**Estudo da oxidação do óleo de soja com diferentes
concentrações de aditivos anti-oxidantes, para uso
em tratamentos térmicos de têmpera**

São Carlos
2007

ESTER CARVALHO DE SOUZA

Estudo da oxidação do óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos anti-oxidantes, para uso em tratamentos térmicos de têmpera

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais
Orientadora: Prof. Dra. Luralice de Campos
Franceschini Canale

**São Carlos
2007**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL, OU PARCIAL, DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL , OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Souza, Ester Carvalho de

Estudo da oxidação do óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos anti-oxidantes, para uso em tratamentos térmicos de têmpera/ Ester Carvalho de Souza; orientador Lauralice de Campos Franceschini Canale.-- São Carlos, 2007.
160p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades, Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Óleos vegetais. 2. Tratamento térmico de tempera 3. Oxidação. 4. Aditivos anti-oxidantes. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Ester Carvalho de Souza

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovado em: 23/11/2007

Comissão Julgadora

Profa. Dra. Lauralice de Campos Franceschini Canale

Instituição: EESC/USP

Assinatura

Lauralice Canale

Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti

Instituição: EESC/USP

Assinatura

LC Casteletti

Dra. Sylvana Cardoso Miguel Agostinho

Instituição: IQSC/USP

Assinatura

Sylvana CM Agostinho

Aos meus pais, Lacerda e Maria,
aos meus irmãos, Diego, Débora e Artur,
e ao Carlos, meu amor.

Agradecimentos

À Prof. Dra. Lauralice de Campos Franceschini Canale, pela orientação, oportunidade concedida e, também pela amizade.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Dr. George Totten, pela colaboração e ajuda durante todo o trabalho.

À Sylvana Agostinho, ao Mauro Fernandes e à Renata Leal, pelos ensaios físico-químicos realizados.

Aos técnicos de laboratório, Eliezer e Silvano, pela colaboração.

Às amigas da República Bem-Me-Quer de Ouro Preto/MG por estarem sempre na torcida.

Aos amigos do departamento de materiais, Danilo, Betão, Karla, Fausto, Pará, Omar, Cris, Guilherme e Daniel, pela força.

À minha vó, Maria das Dores, e todos meus tios e primos, pelo carinho e apoio.

Aos meus irmãos, pela torcida, apoio e principalmente pelo amor.

Gostaria de agradecer especialmente, ao meu namorado Carlos Gouvêa, por todo amor, apoio, incentivo e principalmente pela amizade, estando presente em todos os momentos da realização deste trabalho.

Aos meus pais, por depositarem toda confiança em mim, na busca pelos meus sonhos, e me ajudando a transformá-los em realidade (Amo vocês!!!).

Sumário

Lista de Figuras.....	1
Lista de Tabelas	4
Lista de Abreviaturas e Siglas	5
Resumo.....	7
Abstract	8
1 – Introdução.....	9
2 – Objetivos.....	11
3 – Revisão Bibliográfica.....	12
3.1 – Tratamento Térmico de Têmpera	12
3.1.1 – Curvas de Resfriamento	17
3.1.2 – Meios Líquidos de Resfriamento na Têmpera	20
3.1.2.1 – Água	24
3.1.2.2 – Salmouras	26
3.1.2.3 – Soluções de Polímeros.....	28
3.1.2.4 – Óleos.....	30
3.2 – Controle dos óleos para têmpera	32
3.2.1 – Viscosidade	32
3.2.2 – Ponto de fulgor	36
3.2.3 – Teor de água.....	37
3.2.4 – Acidez	38
3.3 – Biodegradabilidade.....	39
3.4 – Óleos Minerais	44
3.5 – Óleos Vegetais	46
3.5.1 – Oxidação do óleo vegetal.....	51
3.6 – Anti-oxidantes	65
3.7 – Testes para Medir a Estabilidade do Óleo	69
3.7.1 – Método do oxigênio ativo (AOM).....	70
3.7.2 – Índice de Estabilidade Oxidativa (OSI)	71
3.7.3 – Índice de Iodo.....	71
3.7.4 – Teste da Bomba de Oxigênio	72
3.7.5 – Índice de Peróxido (IP)	73

3.7.6 – Teste do Ácido Tiobarbitúrico (TBA)	74
3.7.7 – Índice de Anisidine (IpA).....	74
3.7.8 – Índice de Hexanal	75
3.7.9 – Perfil do Headspace	76
3.7.10 – Ácidos Graxos Livres (FFA)	76
3.7.11 – Número de Acidez	77
3.7.12 – Espectrofotometria no Infravermelho (IRS).....	77
3.7.13 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1 e Carbono-13 (RMN de H1 e C13)	78
3.8 – Testes Acelerados.....	81
4 – Materiais e Métodos.....	83
4.1 – Amostras de Óleos.....	83
4.2 – Ensaio	85
4.2.1 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	85
4.2.2 – Curvas de Resfriamento	86
4.2.3 – Análises Físico-Químicas.....	87
4.2.4 – Espectroscopia por Infravermelho (IRS)	87
4.3 – Equipamento de Envelhecimento Acelerado	88
4.3.1 – Descrição e Funcionamento do Equipamento	89
4.3.2 – Descrição do Ensaio.....	91
4.4 – Influência da Temperatura do Banho	92
5 – Resultados e Discussão	93
5.1 – Análise Físico-Química dos Óleos Vegetais sem Oxidação e sem Aditivação (Novos e Puros).....	93
5.2 – Curvas de Resfriamento para os Óleos Vegetais Novos e Puros	98
5.3 – Curvas de Resfriamento para o Óleo de Soja Novo com Diferentes Concentrações de Anti-oxidantes.....	103
5.4 – Análise Físico-Química do Óleo de Soja Novo com Diferentes Concentrações de Anti-oxidantes.....	107
5.5 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	109
5.6 – Número de Acidez.....	112
5.7 – Índice de Iodo.....	114
5.8 – Índice de Saponificação.....	116
5.9 – Espectroscopia por Infravermelho (IRS)	117

5.10 – Viscosidade	120
5.11 – Envelhecimento Acelerado	123
5.12 – Avaliação do Desempenho do Óleo de Soja Puro e com Diferentes Concentrações de Anti-oxidantes	127
6 – Conclusões.....	129
7 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	130
8 – Referências Bibliográficas.....	131
APÊNDICES	139

Lista de Figuras

Figura 1 – Fotomicrografia ilustrando a estrutura martensítica (agulhas escuras) e austenita retida (parte clara), (Callister, 2002).....	13
Figura 2 – Diagrama TTT de um aço AISI 1045 (adaptado Callister, 2002).....	14
Figura 3 – Curvas TTT. A) Aço AISI 4340 (0,42% C, 0,78% Mn, 1,79% Ni, 0,80% Cr e 0,33% Mo). B) Aço AISI 5140 (0,43% C, 0,68% Mn e 0,93% Cr), (Curva TTT, 2007).....	15
Figura 4 – Curva de resfriamento apresentando os 3 estágios de resfriamento. Estágio A: Fase vapor. Estágio B: fase de borbulhamento. Estágio C: fase de convecção (Canale et al., 1995).	18
Figura 5 – Curvas de resfriamento (adaptado Totten et al., 1993).	18
Figura 6 – Medida da dureza através do ensaio Jominy e a curva obtida através dos dados (Totten et al., 2003).	22
Figura 7 – Efeito da temperatura do banho na remoção do calor (Totten et al., 1993).	25
Figura 8 – Mecanismos envolvidos no resfriamento de soluções salinas (adaptado Canale et al., 1995).....	26
Figura 9 – Características de resfriamento de várias soluções de sais (Canale et al., 1995). .	27
Figura 10 – Efeito da concentração de polímero nas curvas de resfriamento (Totten et al., 1993).	29
Figura 11 – Efeito da temperatura nas características de resfriamento do polímero PAG (Canale et al., 1995).	29
Figura 12 – Efeito da oxidação do óleo de têmpera nas curvas de resfriamento (Totten et al., 1993).	31
Figura 13 – Relação entre a superfície de molhamento e o ângulo de contato (Totten et al., 1994).	33
Figura 14 – Relação da viscosidade e do ângulo de contato (molhabilidade) na taxa máxima de resfriamento (Totten et al., 1993).....	34
Figura 15 – Variação da viscosidade de acordo com a temperatura para o óleo de arroz (Santos et al., 2004).	35
Figura 16 – Efeito da contaminação do óleo de têmpera com a água (Totten et al., 1993)...	38
Figura 17 – (A) Evolução da biodegradação dos três tipos de óleos lubrificantes automotivos bem como da matéria orgânica presente no solo. (B) Evolução da biodegradação dos diferentes tipos de óleo lubrificante automotivo em solo arenoso (Domingues et al., 2007). .	43
Figura 18 – Reação de esterificação: é a reação reversível de álcool com um ácido formando éster e água (Wikipédia, 2007).	46
Figura 19 – Estrutura do glicerol (Wikipédia, 2007).....	46
Figura 20 – Estrutura geral de um triglicerídio [R_1 , R_2 , R_3 = grupo alquil saturado ou insaturado; podendo ser igual ou diferente] (Reda et al., 2007).....	47
Figura 21 – Mecanismo de formação de radicais livres (Loury, 1972).	53
Figura 22 – Reações de iniciação (Gatto et al., 2006).	54
Figura 23 – Reações de iniciação pela presença do ferro (Fe) e do cobre (Cu) (Gatto et al., 2006).	54
Figura 24 – Estrutura de hidrocarbonetos aromáticos (Wikipédia, 2007).	61
Figura 25 – Estrutura da lecitina (Wikipédia, 2007).	64
Figura 26 – Anti-oxidantes naturais: a) estrutura do β -tocoferol; b) estrutura geral de um flavonóide (Reda, 2004).....	66
Figura 27 – Anti-oxidantes sintéticos: a) estrutura molecular do BHA; b) estrutura molecular do ácido cítrico; c) estrutura molecular do BHT; d) estrutura molecular do tercbutil hidroquinona; e) estrutura molecular do propil galato (PG) (Reda, 2004).	67

Figura 28 – Determinação da estabilidade oxidativa (Silva et al., 1999).	68
Figura 29 – Determinação da capacidade anti-oxidante (Silva et al., 1999).	68
Figura 30 – Espectro de RMN de H ¹ genérico de um óleo vegetal (Reda, 2004).	78
Figura 31 – Espectro de RMN de C ¹³ genérico de um óleo vegetal (Reda, 2004).	79
Figura 32 – Estrutura do anti-oxidante Irganox L 57.	84
Figura 33 – Estrutura do anti-oxidante Irganox L 109.	84
Figura 34 – Desenho esquemático do sistema de envelhecimento de óleos utilizado Farah (2002).	90
Figura 35 – Desenho esquemático da caixa usada no resfriamento do sistema (Farah, 2002).	90
Figura 36 – Espectro de infravermelho dos óleos vegetais puros.	97
Figura 37 – Curvas de resfriamento, a 40°C, relacionando temperatura por tempo para os óleos vegetais sem oxidação.	98
Figura 38 – Curvas de resfriamento, a 60°C, relacionando temperatura por tempo para os óleos vegetais sem oxidação.	99
Figura 39 – Curvas de resfriamento, a 80°C, relacionando temperatura por tempo para os óleos vegetais sem oxidação.	99
Figura 40 – Curvas de resfriamento, a 100°C, relacionando temperatura por tempo para os óleos vegetais sem oxidação.	100
Figura 41 – Curvas de resfriamento, a 120°C, relacionando temperatura por tempo para os óleos vegetais novos e puros.	100
Figura 42 – Curvas de resfriamento, a 60°C, relacionando temperatura por tempo para as amostras 1 e 2 do óleo de soja sem oxidação.	102
Figura 43 – Curvas de resfriamento, a 40°C, relacionando temperatura por tempo para as diferentes concentrações de anti-oxidantes no óleo de soja, sem oxidação.	104
Figura 44 – Curvas de resfriamento, a 60°C, relacionando temperatura por tempo para as diferentes concentrações de anti-oxidantes no óleo de soja, sem oxidação.	104
Figura 45 – Curvas de resfriamento, a 80°C, relacionando temperatura por tempo para as diferentes concentrações de anti-oxidantes no óleo de soja, sem oxidação.	105
Figura 46 – Curvas de resfriamento, a 100°C, relacionando temperatura por tempo para as diferentes concentrações de anti-oxidantes no óleo de soja, sem oxidação.	105
Figura 47 – Curvas de resfriamento, a 120°C, relacionando temperatura por tempo para as diferentes concentrações de anti-oxidantes no óleo de soja, sem oxidação.	106
Figura 48 – Análise comparativa dos parâmetros da RMN de H ¹ , dos óleos antes (novo) e depois do ensaio de envelhecimento acelerado (72 horas).	110
Figura 49 – Análise comparativa dos parâmetros da RMN de C ¹³ , dos óleos antes (novo) e depois do ensaio de envelhecimento acelerado (72 horas).	111
Figura 50 – Análise comparativa do número de acidez, dos óleos antes (novo) e depois do ensaio de envelhecimento acelerado (72 horas).	113
Figura 51 – Análise comparativa do número de iodo, dos óleos antes (novo) e depois do ensaio de envelhecimento acelerado (72 horas).	115
Figura 52 – Análise comparativa do índice de saponificação, dos óleos antes (novo) e depois do ensaio de envelhecimento acelerado (72 horas).	116
Figura 53 – Espectro de infravermelho do óleo de soja puro.	118
Figura 54 – Espectros de infravermelho, do óleo de soja puro e com diferentes concentrações de anti-oxidantes, antes (novo) e depois de 72 horas de envelhecimento acelerado.	119
Figura 55 – Variação da viscosidade cinemática em função do tempo para as amostras de óleo envelhecidas (72 horas).	121
Figura 56 – Relação entre o tempo gasto para que o óleo de Soja puro atinja a temperatura de 350°C no mecanismo de resfriamento em relação ao tempo de envelhecimento acelerado. São	

apresentadas as curvas para as diferentes temperaturas de banho. (Dados obtidos a partir das curvas apresentadas no Apêndice A)	124
Figura 57 – Relação entre o tempo gasto para que o óleo de Soja 1 atinja a temperatura de 350°C no mecanismo de resfriamento em relação ao tempo de envelhecimento acelerado. São apresentadas as curvas para as diferentes temperaturas de banho. (Dados obtidos a partir das curvas apresentadas no Apêndice B)	124
Figura 58 – Relação entre o tempo gasto para que o óleo de Soja 2 atinja a temperatura de 350°C no mecanismo de resfriamento em relação ao tempo de envelhecimento acelerado. São apresentadas as curvas para as diferentes temperaturas de banho. (Dados obtidos a partir das curvas apresentadas no Apêndice C)	125
Figura 59 – Relação entre o tempo gasto para que o óleo de Soja 3 atinja a temperatura de 350°C no mecanismo de resfriamento em relação ao tempo de envelhecimento acelerado. São apresentadas as curvas para as diferentes temperaturas de banho. (Dados obtidos a partir das curvas apresentadas no Apêndice D)	125
Figura 60 – Relação entre o tempo gasto para que o óleo de Soja 4 atinja a temperatura de 350°C no mecanismo de resfriamento em relação ao tempo de envelhecimento acelerado. São apresentadas as curvas para as diferentes temperaturas de banho. (Dados obtidos a partir das curvas apresentadas no Apêndice E).....	126

Lista de Tabelas

Tabela 1	– Velocidade relativa de resfriamento de diversos meios. (Chiaverini, 1985).	21
Tabela 2	– Valores típicos de H. (Chiaverini, 1985).	23
Tabela 3	– Ponto de fulgor dos óleos vegetais.	37
Tabela 4	– Teor de ácidos graxos em óleos vegetais (adaptado Moretto et al., 1998).	50
Tabela 5	– Fatores que afetam a peroxidação dos lipídios (Barros, 2007).	57
Tabela 6	– Nome utilizado para cada concentração de anti-oxidante.....	84
Tabela 7	– Técnicas para caracterização das análises físico-químicas.	87
Tabela 8	– RMN de H ¹ dos óleos vegetais novos e puros.....	94
Tabela 9	– RMN de C ¹³ dos óleos vegetais novos e puros.....	94
Tabela 10	– Viscosidade dos óleos vegetais novos e puros.	95
Tabela 11	– Índice de iodo e acidez dos óleos vegetais novos e puros.....	96
Tabela 12	– RMN de H ¹ dos óleos de soja com anti-oxidantes.....	107
Tabela 13	– RMN de C ¹³ dos óleos de soja com anti-oxidantes.	107
Tabela 14	– Viscosidade do óleo de soja com diferentes concentrações de anti-oxidantes no estado novo.....	109
Tabela 15	– Variação dos parâmetros da RMN de H ¹	110
Tabela 16	– Variação dos parâmetros da RMN de C ¹³	112
Tabela 17	– Variação do número de acidez.....	113
Tabela 18	– Variação no índice de iodo.	115
Tabela 19	– Variação no índice de saponificação.....	116
Tabela 20	– Diferença da área no espectro de infravermelho.	120
Tabela 21	– Análise da viscosidade durante o ensaio de envelhecimento acelerado. Viscosidade a 40°C (cSt).....	121
Tabela 22	– Nota atribuída ao óleo de soja puro e com diferentes concentrações de anti-oxidantes em cada um dos diferentes ensaios realizados.....	128

Lista de Abreviaturas e Siglas

A	Austenita
AACC	<i>American Association for Clinical Chemistry</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACR	Poliacrilato de sódio
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
AOAC	<i>Association Of Analytical Communities</i>
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
AOM	<i>Active Oxygen Method</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B	Bainita
BHA	Butil-Hidroxi-Anisol
BHT	Butil-Hidroxi-Tolueno
C	Carbono
C ¹³	Carbono-13
CCT	<i>Continuous Cooling Transformation</i>
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CO ₂	Dióxido de Carbono
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DG	Dodecil Galato
ETOX	Etoxiquina
F	Ferrita
Fe	Ferro
FFA	Ácidos Graxos Livres
FID	Decaimento Livre de Indução
H	Severidade do meio de têmpera
H ¹	Hidrogênio-1
HRC	Dureza Rockwell
IP	Índice de Peróxido
IpA	Índice de Anisidine
IRS	<i>Infrared Spectroscopy</i>

ITT	<i>Isothermal Time Transformation</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
M	Martensita
MA	Malonaldeído
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
M _{start}	Temperatura de Início de Formação da Martensita
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Ni	Níquel
OSI	<i>Oxidative Stability Index</i>
P	Perlita
PAG	Poliaquileno glicol
PEO	Polietil oxazoline
PG	Propil Galato
pH	Acidez
PVA	Álcool Polivinílico
PVP	Polivinil pirrolidone
RBOT	Rotating Bomb Oxidation Test
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
SNC	Sistema Nervoso Central
TBA	Ácido Tiobarbitúrico
TBHQ	Terbutil Hidroxi Quinona
TTT	Temperatura, Tempo e Transformação
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
Zn	Zinco
¹ O ₂	Oxigênio Singlete
β	Ângulo de contato

Resumo

SOUZA, ESTER. C. (2007). Estudo da oxidação do óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos anti-oxidantes, para uso em tratamentos térmicos de têmpera. São Carlos/SP. 160p. **Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil.**

No presente trabalho são relatados os resultados obtidos através de ensaios de caracterização para os diferentes tipos de óleos vegetais estudados, no estado novo e puro, tais como viscosidade, número de acidez, índice de iodo, índice de saponificação, espectroscopia por infravermelho e curvas de resfriamento. Os mesmos ensaios foram realizados com as amostras de óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos anti-oxidantes. As diferentes formulações feitas com óleo de soja foram submetidas ao um processo de envelhecimento acelerado, e após esse processo de oxidação, foram realizados novamente os mesmos ensaios. Pode-se então, comparar qual amostra sofreu menor oxidação durante um mesmo tempo de envelhecimento. Assim, pode-se verificar qual aditivo anti-oxidante obteve melhor desempenho, retardando o processo de oxidação no óleo de soja.

Palavras-chave: Óleos vegetais; Tratamento térmico de têmpera; Oxidação; Aditivos anti-oxidantes

Abstract

SOUZA, ESTER. C. (2007). Study of the oxidation of soybean oil with different concentrations of anti-oxidant additives for use in the quenchants to heat treatments. São Carlos/SP. 160p. **Master Course – School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, Brazil.**

In this work has studied different types of vegetable oils such cotton, canola, sunflower, corn and soybean. Characterization in terms of viscosity, number of acidity, index of iodine, index of saponification and by infrared spectroscopy, were performed. Cooling performance was also evaluated. Those tests were performed before and after oxidation. Oxidation of the oils were obtained using a special apparatus, provoking degradation after 72 hours of test. Different formulations using soybean oil and antioxidants additivation were also evaluated. Better performance in terms of oxidation resistance was obtained with formulation 1% Irganox L109.

Key-words: Vegetable Oils; Quenchants to Heat Treatment; Oxidation; Anti-Oxidant Additives

1 – Introdução

Os aços e outras ligas metálicas podem exibir uma grande variedade de propriedades dependendo da sua composição e das fases presentes. A sua microestrutura e, portanto, as suas propriedades podem ser modificadas por tratamento térmico. O tratamento térmico é um dos principais fundamentos utilizados em engenharia quando se deseja alguma aplicação específica e propriedades finais desejadas na utilização dos materiais metálicos.

O tratamento térmico refere-se ao processo de aquecimento de uma peça por um determinado tempo, em temperatura adequada, e posterior resfriamento em meio conveniente, com o objetivo de modificar a sua microestrutura e alterar as suas propriedades mecânicas. Existe uma grande variedade de tratamentos térmicos, entre eles podemos citar o tratamento térmico de têmpera.

O tratamento térmico de têmpera consiste do endurecimento do aço por meio do resfriamento rápido da austenita até sua transformação em uma estrutura bastante dura e frágil, a martensita. Para que essa transformação ocorra, é necessário que a extração de calor da peça seja tal que atinja o completo endurecimento. Essa velocidade de resfriamento é específica para cada aço e depende da sua composição química e também da capacidade de extração de calor do meio de resfriamento utilizado. A velocidade de resfriamento pode ser variada dependendo do meio utilizado.

Entre os meios de resfriamento mais utilizados, o óleo mineral é um dos mais favoráveis às características de extração de calor necessárias a realização de uma têmpera.

Embora a utilização de óleos minerais como fluido de têmpera seja ainda bastante ampla, existe uma tendência mundial em substituí-lo, quando possível por soluções de polímeros e óleos vegetais, principalmente pelos aspectos de segurança ambiental e também fatores econ micos. Isto porque   utilização de óleos minerais como meio de têmpera está associada o perigo de fogo, poluição do meio ambiente, é uma fonte de energia esgotável, além da dependência da importação e vulnerabilidade de preço, entre outros fatores.

Está em alta o estudo dos óleos vegetais para aplicações de têmpera, principalmente na formulação base dos meios de resfriamento, devido às vantagens de serem biodegradáveis e de fonte renovável. Entretanto, a sua instabilidade de oxidação e a sua estreita faixa de viscosidade, são os principais obstáculos no uso dos óleos vegetais como meio de têmpera. Sendo o controle das propriedades e características dos óleos de têmpera, uma das grandes preocupações dos fabricantes e fornecedores, uma vez que influenciam diretamente nas características e propriedades das peças temperadas.

Os  leos vegetais são de particular interesse no Brasil, onde existe uma grande diversidade de óleos vegetais, sendo o Brasil um dos maiores produtores desse tipo de óleo, principalmente o de soja.

2 – Objetivos

- Estudar as características e o comportamento de alguns óleos vegetais na sua utilização como meios de resfriamento de têmpera, realizando ensaios para avaliação do comportamento físico (viscosidade, número de acidez) e do comportamento físico-químico (curvas de resfriamento), essenciais na caracterização dos óleos de têmpera.
- Estudar as diferenças físico-químicas que ocorrem no óleo de soja quando acrescentado diferentes aditivos anti-oxidante.
- Estudar qual formulação de óleo de soja com aditivo anti-oxidante, apresentou melhor desempenho após oxidação. Sendo assim, propor o melhor aditivo anti-oxidante, dentre os estudados, para ser adicionado no óleo de soja, aumentando seu tempo útil como meio de resfriamento de têmpera.

3 – Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será feita uma abordagem do conteúdo teórico, a respeito do tema proposto, baseado em trabalhos e pesquisas que relatam a utilização de óleos vegetais.

3.1 – Tratamento Térmico de Têmpera

O conjunto de operações de aquecimento do aço sob controladas temperaturas, tempo, atmosfera e velocidade de resfriamento é chamado de tratamento térmico. Os diferentes tipos de tratamento têm como objetivo alterar as propriedades do aço ou conferir determinadas características ao metal.

Enquanto os aços de baixo e médio carbono, geralmente, são utilizados após serem forjados ou laminados, os aços de alto carbono e com elementos de liga necessitam ser submetidos a tratamentos térmicos antes da respectiva aplicação. Recozimento, normalização, têmpera, revenimento e coalescimento são os tipos de tratamentos térmicos mais comuns.

A têmpera é o tratamento térmico mais importante, porque é, por intermédio dela, acompanhado pelo revenido, que se obtém as estruturas e as propriedades que permitem o emprego do aço em peças de maior responsabilidade e em aplicações mais críticas, como as que se encontram na indústria mecânica, na indústria de transporte e em outros segmentos industriais, Chiaverini (1985). A operação de têmpera visa obter o constituinte martensita, cuja microestrutura é mostrada na Figura 1, proporcionando ao aço propriedades elevadas de dureza e resistência mecânica.



Figura 1 – Fotomicrografia ilustrando a estrutura martensítica (agulhas escuras) e austenita retida (parte clara), (Callister, 2002).

No processo de têmpera, o aço é aquecido em temperaturas de austenitização (entre 750 e 1250°C), seguido de resfriamento rápido.

As velocidades de resfriamento necessárias para obter as microestruturas para os aços, normalmente são obtidas nos diagramas genericamente denominados TTT (Tempo – Temperatura – Transformação) que podem ser construídos usando resfriamentos contínuos (Diagramas CCT) ou resfriamentos isotérmicos (Diagramas ITT). A Figura 2 mostra um diagrama TTT de um aço AISI 1045.

Assim, na têmpera, a velocidade de resfriamento deve ser tal que a curva de resfriamento pelo menos tangencie o cotovelo ou joelho da curva de início de transformação da austenita (de modo a evitar que esta se transforme nos constituintes normais) e atinja as linhas horizontais correspondentes à formação da martensita, Chiaverini (1985), conforme ilustrado na Figura 2. Essa velocidade de resfriamento dependerá do tipo de aço e da forma e dimensões das peças.

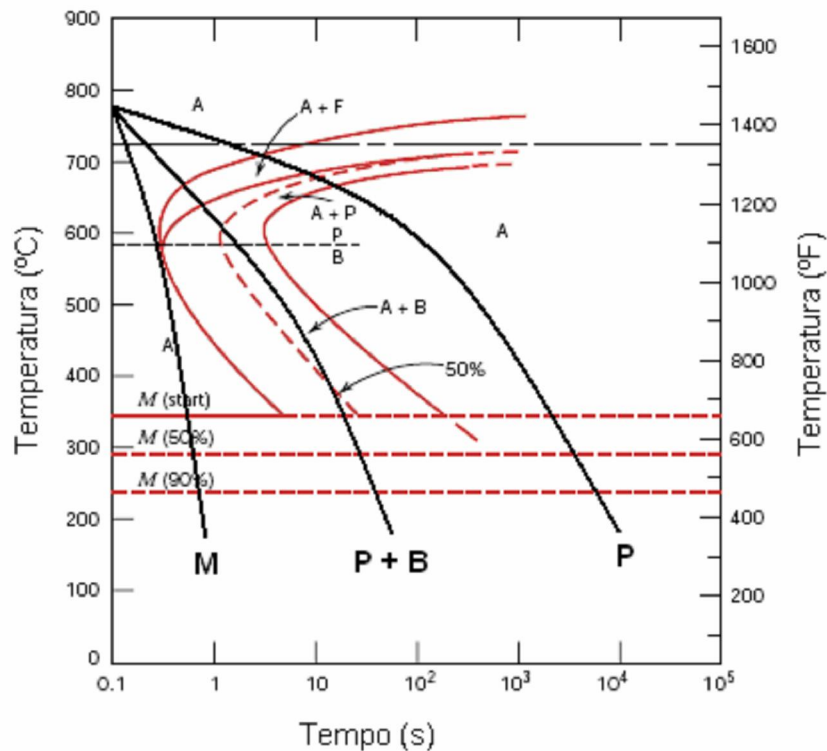


Figura 2 – Diagrama TTT de um aço AISI 1045 (adaptado Callister, 2002).

Como pode ser observada na Figura 2, a transformação da austenita (A) nos produtos de transformação ferrita (F) e perlita (P) ocorre em resfriamentos mais lentos. A estrutura bainítica (B) se forma abaixo de 550°C e acima da temperatura de início de transformação da martensita (M_{start}).

De acordo com as dimensões das peças, podem-se obter estruturas mistas, pois é possível que o núcleo das peças não resfrie com velocidade suficiente de modo a evitar a formação de alguma perlita. A martensita transfere sua elevada dureza e grande fragilidade ao aço temperado, cuja resistência à tração também aumenta consideravelmente, Chiaverini (1985).

Ao resfriar o componente de aço para obtenção da martensita, a água, a salmoura, o óleo e, eventualmente o ar, são os meios de resfriamento mais comuns, mas também são utilizados outros meios líquidos e gasosos. Entre os líquidos estão à água com aditivos cáusticos e soluções aquosas de polímeros. Entre os gasosos

estão os gases inertes, como nitrogênio, hélio e argônio. Os meios e as velocidades de resfriamento resultam em diferentes variações de temperatura. O grau de dureza desenvolvido depende de fatores tais como, da temperabilidade do aço, da forma e dimensões da peça e do meio de resfriamento utilizado, Totten et al. (1993).

A temperabilidade é a capacidade de um aço se transformar total ou parcialmente de austenita para alguma percentagem de martensita a uma dada profundidade quando resfriado sob certas condições, ou seja, é a suscetibilidade de um aço a desenvolver uma estrutura martensítica.

Há diversos fatores que atuam na temperabilidade, sendo a presença de elementos de liga, um dos principais. A Figura 3 mostram as curvas TTT de dois aços, AISI 4340 e AISI 5140. Embora com teores de carbono similares, o aço AISI 4340 tem sua curva mais deslocada para a direita, o que significa maior temperabilidade.

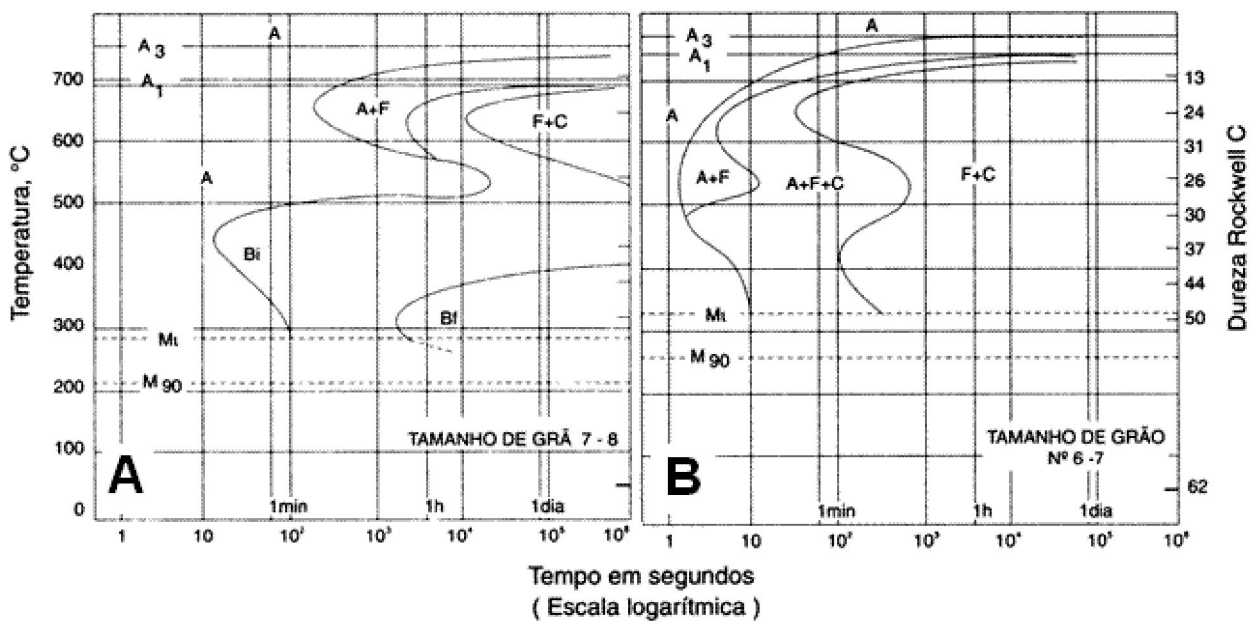


Figura 3 – Curvas TTT. A) Aço AISI 4340 (0,42% C, 0,78% Mn, 1,79% Ni, 0,80% Cr e 0,33% Mo). B) Aço AISI 5140 (0,43% C, 0,68% Mn e 0,93% Cr), (Ribeiro & Sappak, 2007).

Conforme já comentado, para uma completa transformação martensítica é necessário que a velocidade de resfriamento seja rápida o bastante, para que não haja tempo de outros produtos de transformação aparecerem. Assim sendo, a velocidade de resfriamento constitui um dos fatores mais importantes para o êxito da operação.

O mecanismo de resfriamento é aparentemente simples, sobretudo no caso de peças de secção regular, onde as velocidades de resfriamento, nas diversas profundidades, podem ser previstas com certa precisão. Contudo, vários fatores entram em jogo no mecanismo de resfriamento, Totten et al. (1993), tais como:

- forma da peça, que afeta o suprimento de calor do núcleo à superfície;
- condições externas, incluindo a própria superfície da peça;
- concentração em soluções aquosas (polímeros, sais);
- potencial de extração de calor do meio de resfriamento, em condições normais, ou seja, sem agitação e temperatura e pressão normais;
- modificação do potencial de extração de calor do meio de resfriamento, quando as condições deixam de ser normais, ou seja, a temperatura, a pressão e a agitação do meio se modificam;
- sólidos que podem se depositar na superfície das peças quando resfriadas em óleo, salmoura etc.;
- géis que podem se formar na interface líquido/gás da camada de vapor em álcool polivinílico (PVA) ou certas soluções gelatinosas;
- outros depósitos que podem se formar ou modificações que podem ocorrer no próprio líquido de resfriamento.

Alguns destes fatores são controlados durante o tratamento térmico e são conhecidos como parâmetros de têmpera, sendo muitos deles, relacionados ao controle de distorção das peças temperadas. A configuração da peça, o poder de resfriamento do meio de têmpera, a temperatura do meio de têmpera e grau de agitação do mesmo, e a concentração em soluções aquosas são as variáveis mais importantes no procedimento de têmpera, Farah (2002).

A agitação do líquido modifica as características de transferência de calor do meio de resfriamento, pois coloca o fluido “novo” constantemente em contato com a peça. Mesmo num líquido sem agitação, ocorre um movimento inevitável quando se mergulha a peça quente no meio. A agitação do meio também rompe ou desloca os géis e sólidos, melhorando a uniformidade do resfriamento, Chiaverini (1985).

A temperatura do meio de resfriamento afeta sua capacidade de extração de calor, sendo que, na maioria das vezes, quanto mais alta a temperatura do meio, menor a velocidade de transferência de calor.

3.1.1 – Curvas de Resfriamento

A análise da velocidade de resfriamento é um dos parâmetros mais importantes para verificar o desempenho de qualquer fluido de têmpera.

A compreensão do mecanismo de resfriamento em meios fluidos é facilitada pela análise das chamadas “curvas de resfriamento”, características de cada tipo específico de meio de resfriamento sob condições controladas. O resfriamento geralmente ocorre em 3 estágios distintos, cada um dos quais com diferentes características, conforme mostrado na Figura 4. A Figura 5 mostra uma curva de

resfriamento (temperatura x tempo) com a correspondente taxa de resfriamento (temperatura x velocidade de resfriamento) característica.

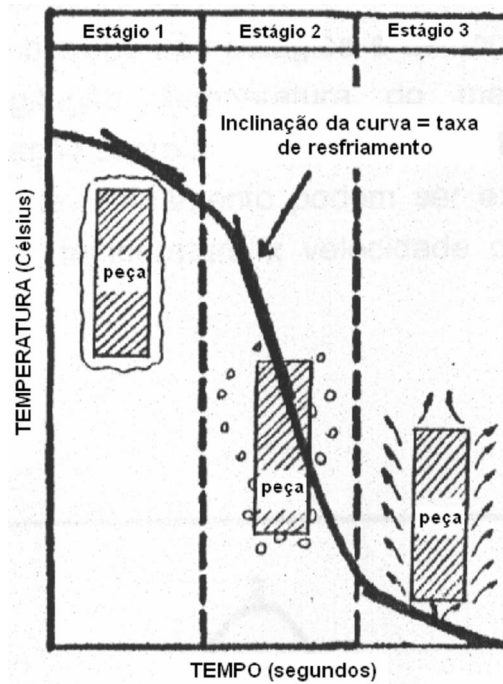


Figura 4 – Curva de resfriamento apresentando os 3 estágios de resfriamento. Estágio A: Fase vapor. Estágio B: fase de borbulhamento. Estágio C: fase de convecção (Canale et al., 1995).

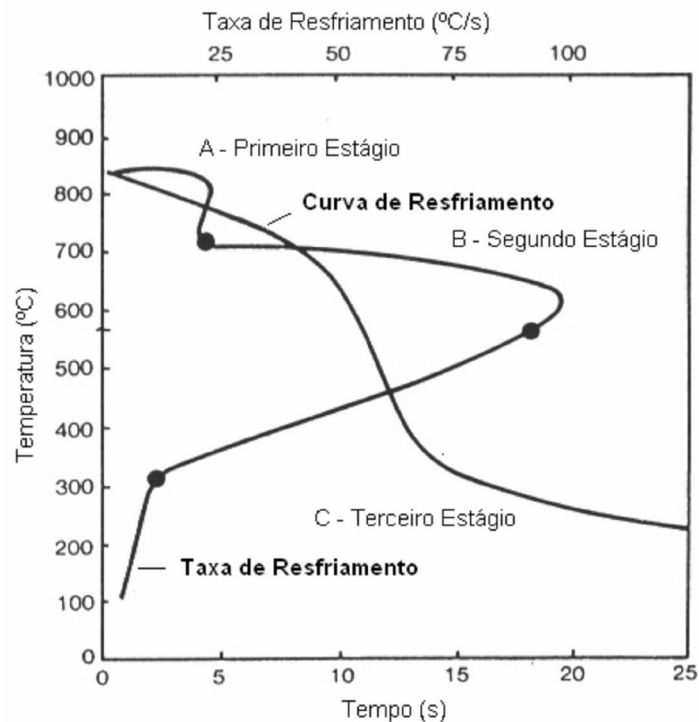


Figura 5 – Curvas de resfriamento (adaptado Totten et al., 1993).

O estágio A, é chamado “estágio de resfriamento da camada vapor”. Nele forma-se uma camada de vapor ininterrupta envolvendo a amostra. Esse estágio caracteriza-se por ser de resfriamento lento, porque a camada de vapor exerce uma ação isolante e o resfriamento se verifica por radiação através da camada vapor. Isso ocorre porque a temperatura na superfície da peça é tão alta que o líquido de resfriamento é vaporizado e forma um estável filme de vapor ao redor da amostra, Farah (2002). Quando o meio de resfriamento é solução aquosa de solutos não voláteis com 5% de concentração (cloreto de potássio, hidróxido de sódio e outros) não ocorre o estágio A e as curvas de resfriamento começam imediatamente no estágio B, Totten et al. (1993).

No estágio B, Figura 4 e 5, chamado “estágio de nucleação de bolhas”, verificam-se as maiores velocidades de transferência de calor. Ele tem início no momento em que a temperatura da superfície do metal fica levemente reduzida e a película contínua de vapor quebra, criando condições para um borbulhamento acelerado e uma grande transferência de calor; onde ocorre, então, ebulição violenta na interface do metal e o calor deste é removido a alta velocidade. O ponto de ebulição do meio é que determina a conclusão deste estágio, Farah (2002) e Totten et al. (1993).

O estágio final C é denominado “estágio de resfriamento convectivo”, Figura 4 e 5. Tem início quando a temperatura da superfície da amostra metálica é reduzida à temperatura de ebulição do líquido de resfriamento. Abaixo dessa temperatura, a ebulição cessa, ocorrendo resfriamento lento por condução e convecção. A taxa de resfriamento neste estágio é menor que a desenvolvida no estágio B, Farah (2002) e Totten et al. (1993).

As curvas de resfriamento constituem um método de avaliação da capacidade de resfriamento dos meios de resfriamento e é padronizada segundo ASTM D 6200 – 01 para óleos e segundo ASTM D 6482 – 06 para soluções de polímeros.

3.1.2 – Meios Líquidos de Resfriamento na Têmpera

Conforme já comentado, o meio de têmpera exerce uma forte influência no comportamento de resfriamento do componente e, por conseguinte, nas suas características mecânicas. A escolha do meio de resfriamento para a operação de têmpera, segundo Totten et al. (1993), depende inicialmente:

- dureza final desejada;
- forma e dimensões das peças;
- capacidade de endurecimento do aço.

Os meios de têmpera mais utilizados são: água; soluções salinas e cáusticas; banho de sais e metais fundidos; soluções de polímeros e óleos.

Em princípio, quanto maior é a capacidade de extração de calor do meio, maior a dureza final da peça. Contudo, velocidades muito drásticas proporcionadas por meios de grande capacidade de resfriamento, podem ser prejudiciais em função das dimensões e formas das peças, podendo levar ao aparecimento de trincas e distorções no componente. Deve-se, então, levar em conta a capacidade de endurecimento do aço, medida pela temperabilidade, para que se obtenha o compromisso entre a dureza final e as restrições impostas pela forma e dimensões

das peças. Os vários meios de resfriamento apresentam velocidades de resfriamento diferentes. A Tabela 1, mostra em amostras de três diâmetros diferentes, a velocidade relativa de resfriamento de diversos meios, conferindo-se à água sem agitação, para a amostra de 1" de diâmetro, o índice 1. (Chiaverini (1985))

Tabela 1 – Velocidade relativa de resfriamento de diversos meios. (Chiaverini, 1985).

Meio de resfriamento	Velocidade relativa de resfriamento para diâmetro de:		
	1"	2"	3"
O mais drástico (teórico)	1,23	0,30	0,14
Água sem agitação	1,00	0,27	0,13
Óleo em agitação	0,40	0,18	0,093
Corrente de ar	0,032	0,0157	0,0102
Ar tranqüilo	0,0152	0,0075	0,0048

Conforme já comentado, para que se obtenha o endurecimento de uma peça de aço por tratamento térmico é necessário que a martensita seja formada, ou seja, a transformação da austenita nos constituintes normais (ferrita, perlita e bainita) deve ser evitada. Por outro lado, procura-se, nessa operação, obter-se um endurecimento uniforme através de toda a secção da peça.

Em outras palavras, embora o tratamento objetivo produzir uma superfície de grande dureza, é importante, na maioria das vezes, que essa mesma dureza superficial se estenda de modo uniforme através de toda a secção da peça.

Enfim, o aço deve apresentar suficiente capacidade de endurecimento ou adequada profundidade de endurecimento. Esses atributos, conforme já comentado, são definidos como endurecibilidade ou temperabilidade.

Há diversas maneiras de se quantificar a temperabilidade de um aço. O ensaio Jominy é o mais utilizado para a determinação da temperabilidade de aços,

sendo realizado segundo a norma ASTM A 255. O Ensaio é realizado em corpos de prova cilíndricos de 100 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro, Segundo Totten et al. (2003).

O tratamento térmico do corpo de prova é realizado aquecendo-o a temperatura de tratamento (totalmente austenitizado), seguido de resfriamento brusco com jato de água (com pressão e vazão também padronizadas) numa das suas extremidades. Isso faz com que a velocidade de resfriamento seja máxima nessa extremidade e mínima na extremidade oposta, diminuindo conseqüentemente a dureza. Em seguida é medida a dureza ao longo do comprimento do corpo de prova, a partir da face mais dura (a que recebeu o jato de água). Os resultados são registrados em um gráfico, como o mostrado na Figura 6 e, tais resultados são comparados com os das curvas padronizadas.

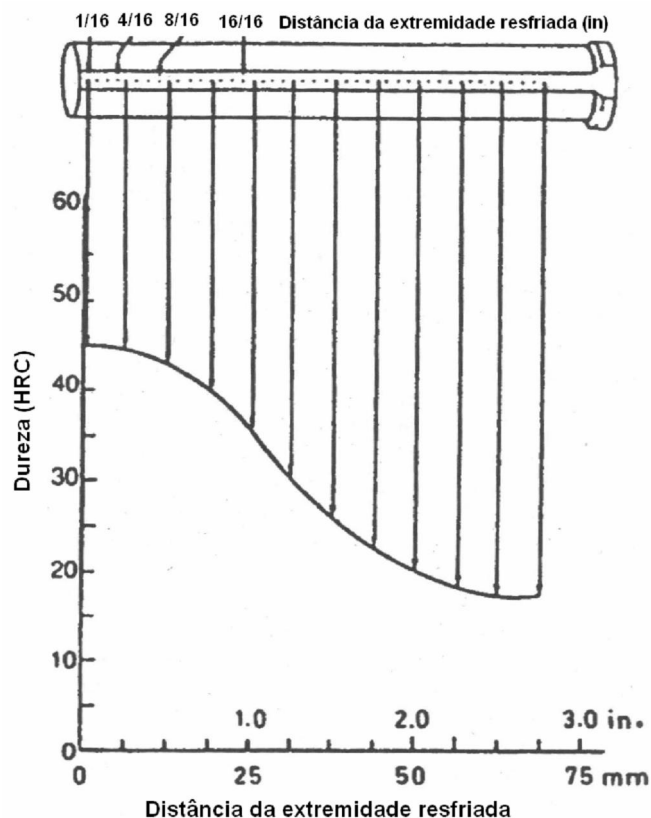


Figura 6 – Medida da dureza através do ensaio Jominy e a curva obtida através dos dados (Totten et al., 2003).

Este ensaio também pode ser utilizado para avaliação de meios de resfriamento. Neste caso, uma amostra com temperabilidade conhecida é utilizada e o meio de resfriamento é mudado.

O diâmetro crítico de um aço corresponde ao diâmetro da barra que, esfriada da temperatura austenítica, mostrará no centro 50% de martensita, sendo dependente do meio de resfriamento. Quanto maior a velocidade de resfriamento do meio, maior a sua severidade. Esse característico costuma ser indicado pela letra “H”, definida por Grossman. A técnica de Grossman tem sido usada por muitos anos para avaliar a severidade (H) fornecida por um fluido de resfriamento e é baseada em experimentos com barras de aço de diferentes diâmetros temperadas no meio sob estudo. A Tabela 2 apresenta valores típicos de H para os três meios de resfriamento mais empregados, em vários estados de agitação.

Tabela 2 – Valores típicos de H. (Chiaverini, 1985).

Estado de agitação do meio de resfriamento	Óleo	Água	Salmoura
Nenhuma	0,25 a 0,30	1,0	2,2
Pouca	0,30 a 0,35	1,00 a 1,10	2,0 a 2,2
Moderada	0,35 a 0,40	1,20 a 1,30	-
Boa	0,40 a 0,50	1,40 a 1,50	-
Forte	0,50 a 0,80	1,60 a 2,00	-
Violenta	0,80 a 1,10	4,0	5,0

As soluções aquosas constituem os meios mais drásticos de resfriamento e são os meios preferidos, desde que as peças apresentam formas que não provoquem excessivo empenamento ou mesmo fissuração durante a têmpera.

Os meios de resfriamento são escolhidos de acordo com as características das peças, do tipo de material e das propriedades requeridas.

3.1.2.1 – Água

A água possui características desejáveis, Bashford & Mills (1984), tais como baixo custo, grande disponibilidade, não é tóxica e nem inflamável, mas apresenta também grande estabilidade da fase vapor principalmente a altas temperaturas. A água tem seu uso limitado a peças simples e simétricas, principalmente para a têmpera de aços de baixa capacidade de endurecimento (aços-carbono ou de baixo teor em liga), os quais exigem maiores velocidades de resfriamento. Entretanto apresenta grande variação de comportamento em função da temperatura do banho como pode ser inferido na Figura 7.

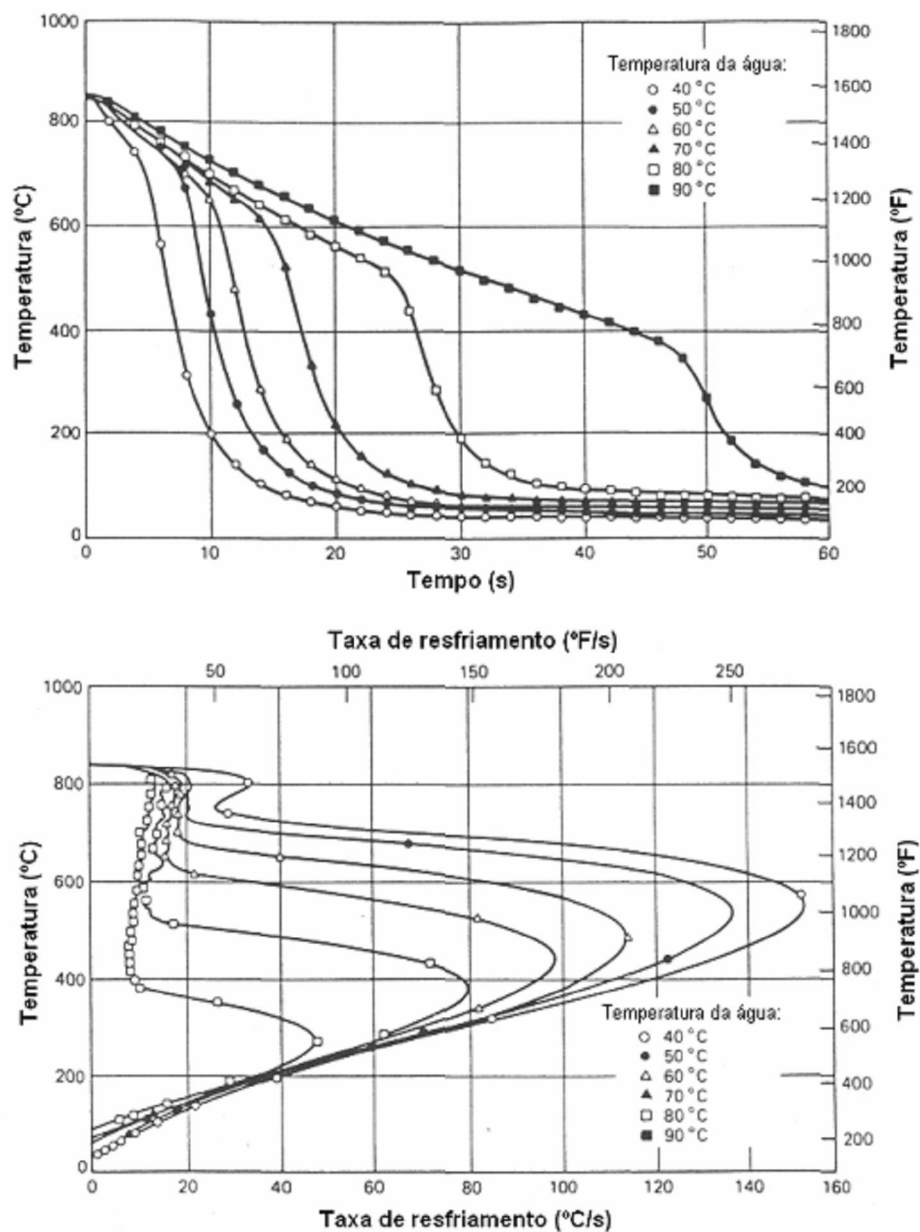


Figura 7 – Efeito da temperatura do banho na remoção do calor (Totten et al., 1993).

As condições de resfriamento desse meio melhoram se a temperatura for mantida entre 13 e 24°C aproximadamente. O poder de resfriamento da água decresce rapidamente com o aumento da temperatura. A agitação da água aumenta igualmente a velocidade de resfriamento, pela ruptura da camada de vapor que envolve a superfície das peças, permitindo um contato mais íntimo da água fria com essa superfície, Totten et al. (1993).

3.1.2.2 – Salmouras

As salmouras são soluções aquosas de cloreto de sódio ou cálcio, frequentemente com aditivos que, entre outros efeitos, inibem a corrosão. A velocidade de resfriamento dessas soluções é maior que a da água para o mesmo grau de agitação, o que significa que, para uma determinada velocidade de resfriamento, pode-se empregar menor intensidade de agitação, Totten et al. (1993).

A adição de sais para sistemas de têmpera em água auxilia a quebra do filme vapor. Isto acontece porque durante o resfriamento, minúsculos cristais de sal são depositados na superfície do componente, conforme ilustrado na Figura 8 a e b. Com a alta temperatura atingida localmente esses cristais fragmentam-se violentamente causando uma turbulência que destrói o filme vapor, Figura 8 c e d, resultando em taxas de resfriamento mais elevadas, Canale et al. (1995).

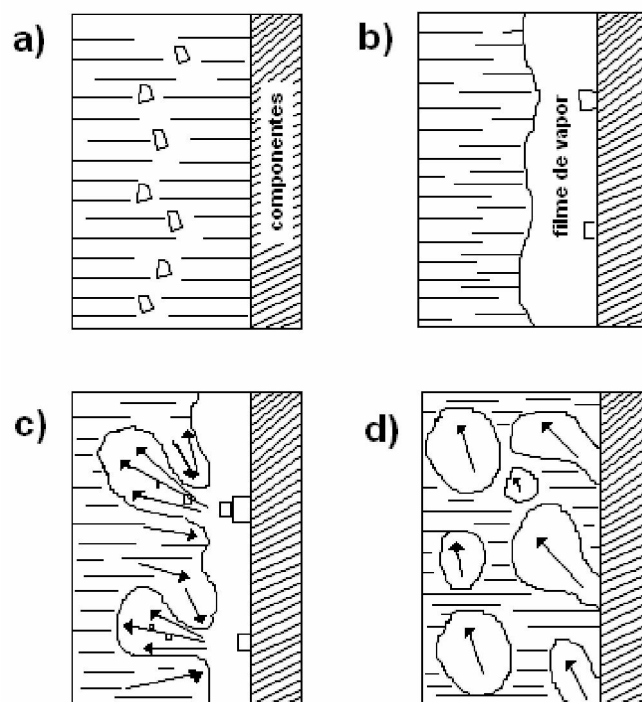


Figura 8 – Mecanismos envolvidos no resfriamento de soluções salinas (adaptado Canale et al., 1995).

Normalmente os sais mais utilizados são NaCl (em concentração de aproximadamente 10%) e NaOH (em concentrações de 3%). A Figura 9 mostra as características de resfriamento para várias soluções de sais.

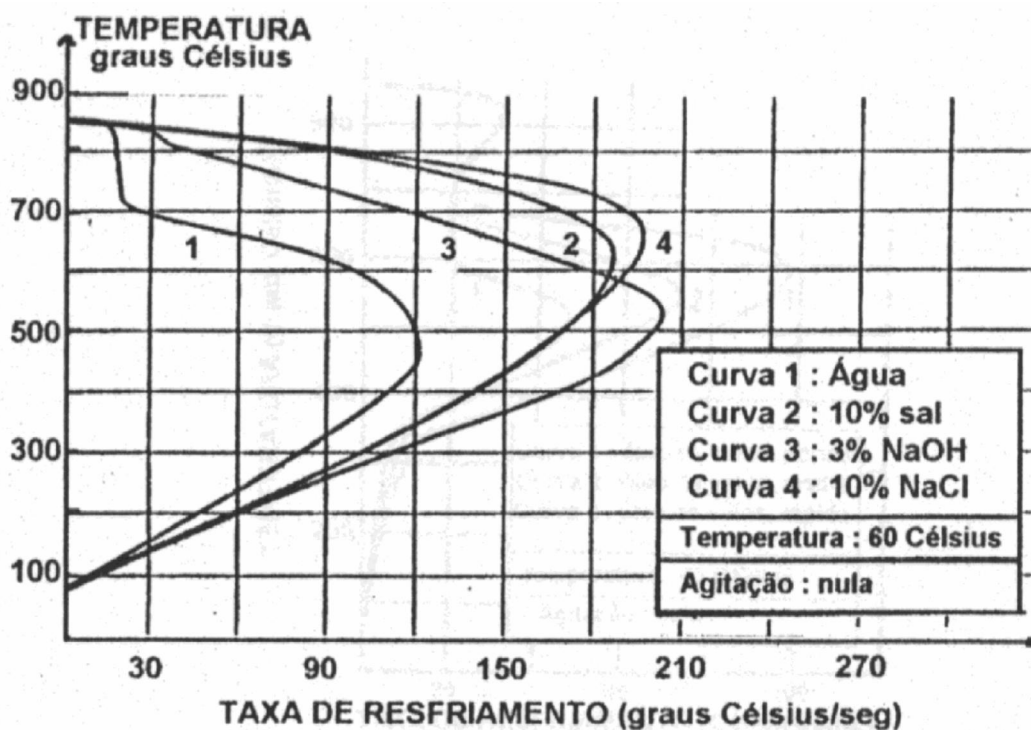


Figura 9 – Características de resfriamento de várias soluções de sais (Canale et al., 1995).

As características da água, como visto nas Figuras 7 e 9, são bastante modificadas com a adição de sais, mas ainda assim permanecem as altas taxas de resfriamento no estágio 3 (fase de convecção). Com isto, a água e soluções de sais são recomendadas para aços de baixa temperabilidade, grande espessura e, quando possível, componentes de forma simples e sem concentradores de tensão.

As salmouras apresentam o inconveniente de ser de natureza corrosiva, de modo que se recomenda que o equipamento para o seu manuseio (tanques, bombas, transportadores etc.) seja revestido com camadas protetoras contra a corrosão, ou seja, manufaturado de ligas resistentes à corrosão. Do mesmo modo,

com o fim de proteger o equipamento circunvizinho, recomenda-se a adoção de depurador de ar para captar as fumaças corrosivas dos banhos de salmoura, Chiaverini (1985).

3.1.2.3 – Soluções de Polímeros

Além dos apelos ambientais, talvez a maior força propulsora para o uso desses fluidos seja a redução do risco de incêndio e fumaça reduzida, problemas que normalmente são associados ao uso de óleo. Existem muitos tipos de polímeros orgânicos, de acordo com Bergen (1991) e Canale (1999), os mais utilizados são:

- Álcool polivinílico (PVA)
- Poliaquilieno glicol (PAG)
- Poliacrilato de sódio (ACR)
- Polivinil pirrolidone (PVP)
- Polietil oxazoline (PEO)

Atualmente, a maioria das soluções de polímeros é desenvolvida tendo como base os polímeros PAG e PVP. As características de resfriamento são fortemente influenciadas pelo tipo de polímero, por sua concentração na solução, pela temperatura e pelo grau de agitação. Como pode ser inferido na Figura 10, a concentração de polímero influencia as características de resfriamento, assim como a temperatura do banho também tem influência no desempenho das soluções de polímeros, conforme mostra a Figura 11.

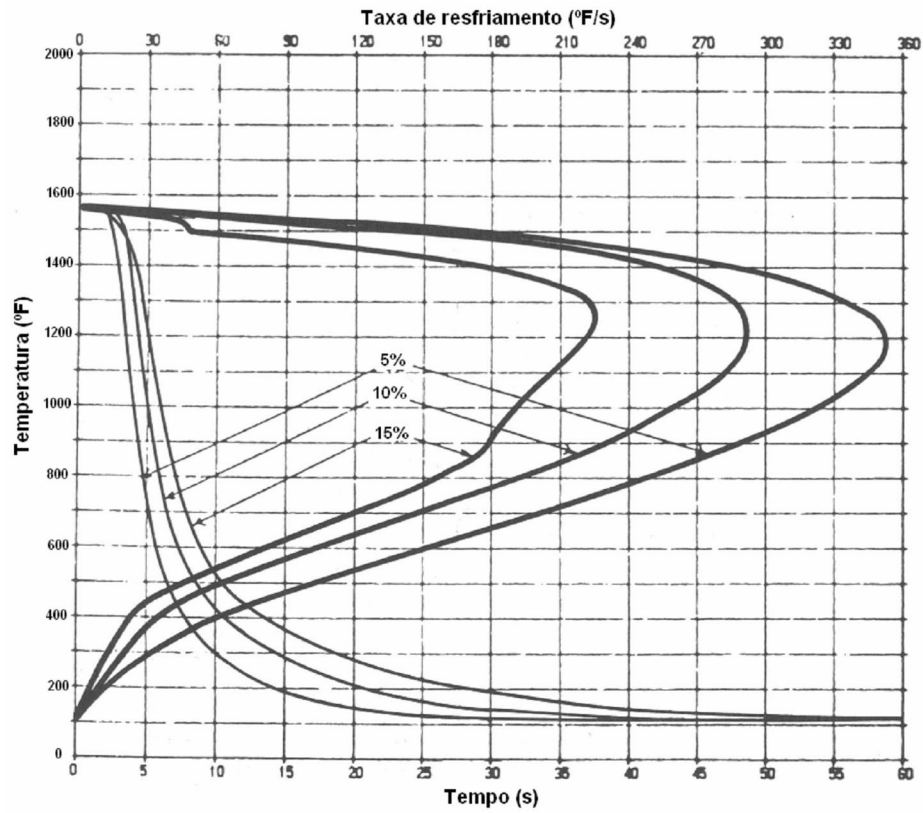


Figura 10 – Efeito da concentração de polímero nas curvas de resfriamento (Totten et al., 1993).

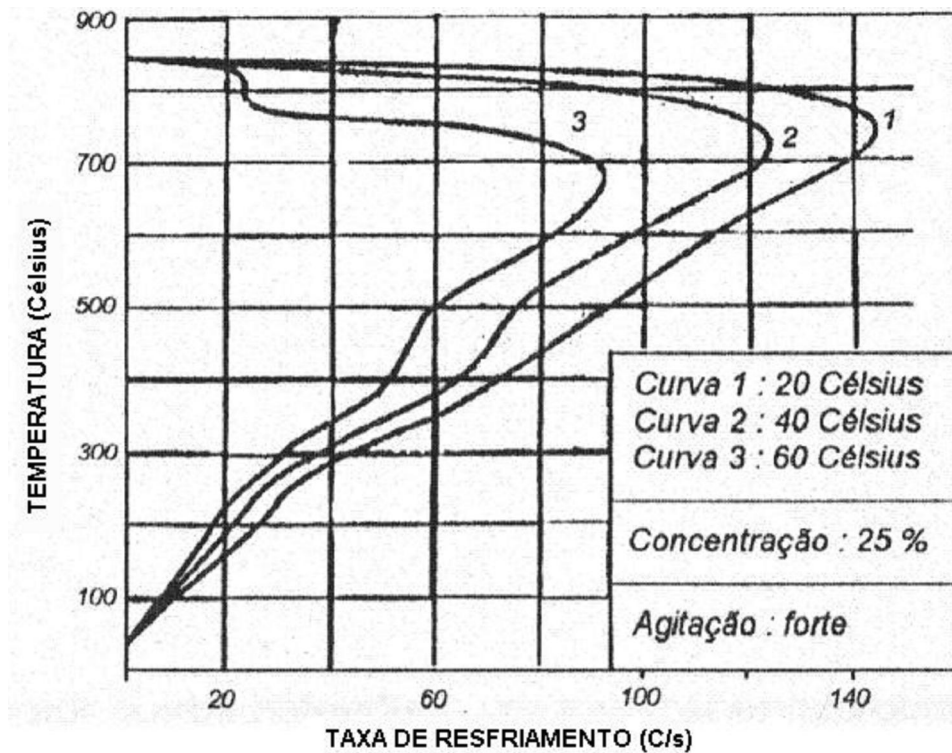


Figura 11 – Efeito da temperatura nas características de resfriamento do polímero PAG (Canale et al., 1995).

3.1.2.4 – Óleos

De acordo com Totten et al. (1993), existem muitas variedades de óleo, desde os convencionais produzidos pela destilação de óleos crus e misturados de modo a apresentar determinadas viscosidades, até os de rápido resfriamento que constituem misturas de viscosidade inferior a dos óleos convencionais, com aditivos especiais para aumentar a capacidade de resfriamento.

Os óleos convencionais são um meio de resfriamento mais brando que a água ou salmoura, diminuindo o gradiente de temperatura entre superfície e centro. Assim, a probabilidade de empenamento diminui, constituindo-se no meio de resfriamento mais recomendado sempre que a endurecibilidade do aço permitir.

Os óleos de resfriamento rápido, são óleos aditivados que possuem uma velocidade de resfriamento próxima da velocidade inicial de resfriamento da água, porque a duração do estágio camada de vapor é menor, com as vantagens de possuírem os outros característicos típicos dos óleos convencionais, Chiaverini (1985).

A formulação desses óleos tem como base os derivados de petróleo no qual são colocados aditivos específicos para melhorar a resistência à oxidação, diminuir a formação de espuma, melhorar as características da curva de resfriamento, adequando-as às necessidades.

Embora apresentando boa resistência à oxidação, os óleos minerais são também propensos a se degradarem com reflexo no seu desempenho em resfriamento. A Figura 12 mostra o efeito da oxidação do óleo nas curvas de resfriamento.

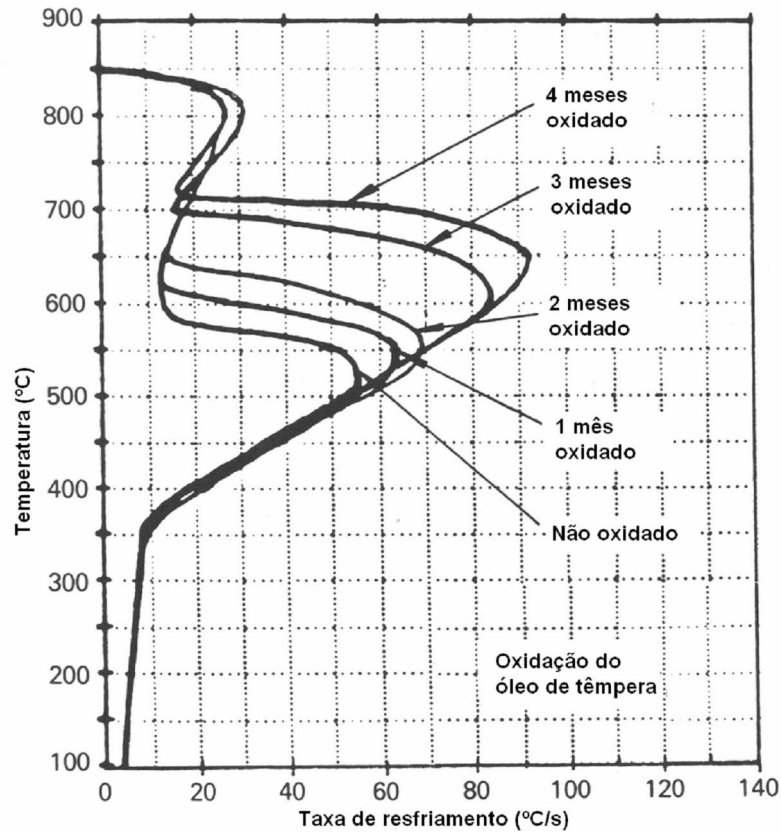


Figura 12 – Efeito da oxidação do óleo de têmpera nas curvas de resfriamento (Totten et al., 1993).

No processo de têmpera, a função do aditivo é aumentar a habilidade do óleo no molhamento da superfície do metal, de modo a eliminar a fase vapor, trazendo a fase de nucleação de bolhas para temperaturas mais altas, Bashford & Mills (1984).

Embora a grande maioria das formulações desses fluidos seja feita utilizando como base os minerais, os óleos vegetais vêm sendo introduzidos para algumas aplicações industriais, constituindo-se em elementos de estudo para muitos pesquisadores.

A utilização de óleos como fluidos industriais, incluindo a utilização na têmpera, será melhor explorada nos itens 3.4 e 3.5 desse trabalho.

3.2 – Controle dos óleos para têmpera

No processo de têmpera é necessário averiguar periodicamente as propriedades físicas e químicas do óleo a fim de garantir o bom desempenho deles. Isto porque durante o uso, os óleos podem sofrer alterações devido à oxidação, contaminação ou diminuição do teor de aditivos, segundo Canale et al. (1995).

O controle pode ser feito através da análise da viscosidade, ponto de fulgor e características de resfriamento entre outras.

3.2.1 – Viscosidade

A viscosidade do óleo tem grande influência no desempenho de óleos. No caso da têmpera, está intimamente relacionada à capacidade de molhamento do fluido e, portanto, na sua capacidade de extração de calor. A baixa viscosidade facilita a dissipação de calor através da peça, pois leva a uma melhor circulação do óleo e uma maior turbulência do mesmo, favorecendo a quebra da camada de vapor no primeiro estágio e aumentando a taxa de resfriamento no estágio de nucleação de bolhas, segundo Bashford & Mills (1984).

Uma das funções de maior importância de um meio de resfriamento é a facilidade de molhamento desse meio na superfície do metal, segundo Tensi et al. (1995), Totten et al. (1994) e Tensi & Stich (1993). Esse molhamento está diretamente relacionado com a viscosidade do meio, ou seja, uma diminuição da viscosidade, diminui a tensão superficial do meio e conseqüentemente melhora a molhabilidade. A Figura 13 ilustra a relação entre a superfície de molhamento e o ângulo de contato.

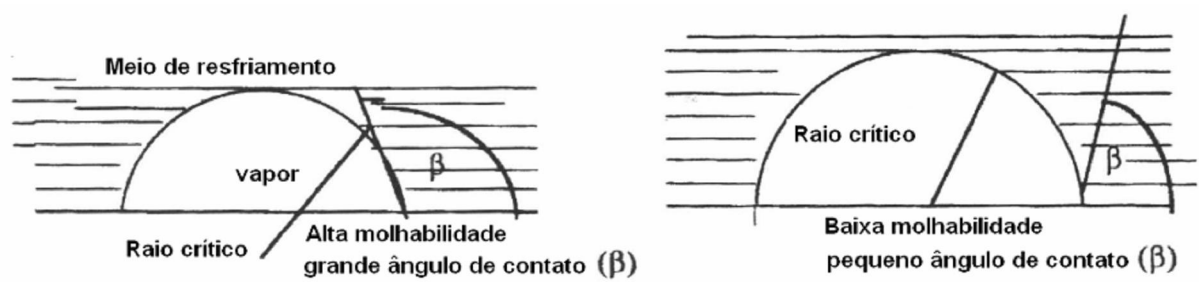


Figura 13 – Relação entre a superfície de molhamento e o ângulo de contato (Totten et al., 1994).

Nota-se, na Figura 13, que o meio que exibe o maior ângulo de contato possui um maior contato líquido com a superfície do metal. Totten et al. (1993), relacionam a viscosidade com o ângulo de contato, que é uma medida quantitativa de habilidade do óleo para molhar a superfície do aço. Assim, um aumento da viscosidade produz uma diminuição do ângulo de contato e, conseqüentemente, diminuição da taxa máxima de resfriamento, ou seja, o aumento da molhabilidade, refletido pelo ângulo de contato, aumenta as taxas de resfriamento. A Figura 14 mostra a relação da viscosidade e o ângulo de contato na taxa máxima de resfriamento.

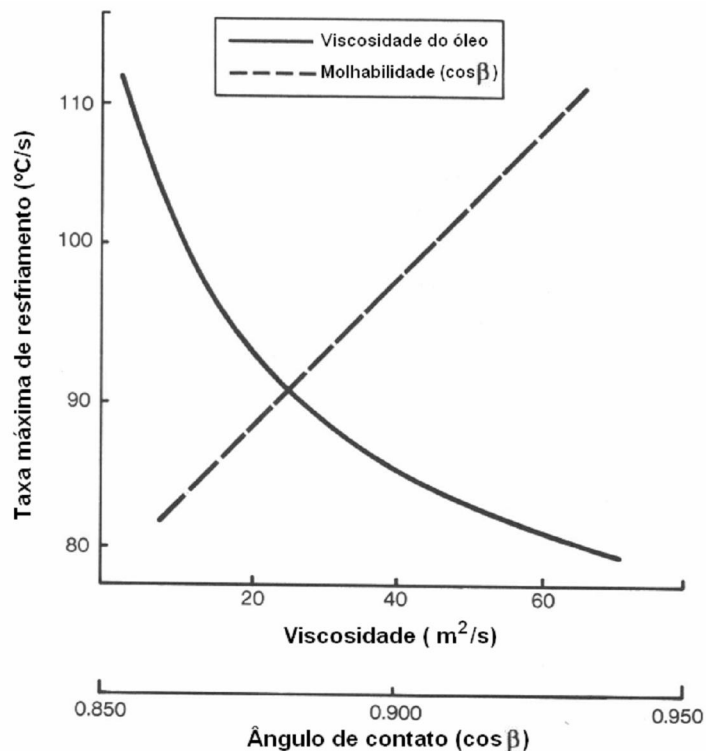


Figura 14 – Relação da viscosidade e do ângulo de contato (molhabilidade) na taxa máxima de resfriamento (Totten et al., 1993).

Mudanças em viscosidade de um óleo de têmpera podem indicar oxidação e degradação térmica ou a presença de contaminantes. Em geral, a viscosidade aumenta à medida que o óleo se degrada, resultando em mudanças na característica de resfriamento do óleo, Canale et al. (1995).

A viscosidade também influencia no arraste do óleo no componente após têmpera, ou seja, geralmente quando a viscosidade aumenta, a quantidade de óleo arrastada para fora do tanque também aumenta, afetando com isso, o custo do processo, segundo Stofey (1994).

A viscosidade dos óleos vegetais, de acordo com Igwe (2004), é influenciada por um número de fatores, que inclui as propriedades físicas e químicas, tais como densidade, peso molecular, ponto de fusão e grau de

insaturação. Um fator que afeta extremamente a viscosidade dos óleos é a temperatura.

Embora susceptíveis à oxidação, os óleos com base mineral são mais estáveis, com tendência a ter menor degradação térmica quando comparados aos vegetais, tendo então os efeitos na viscosidade, reduzidos.

De acordo com Santos et al. (2004), pode-se observar que os valores da viscosidade, para os óleos vegetais estudados, durante o aquecimento e o resfriamento são similares, como mostra a Figura 15, indicando que os óleos vegetais não degradam na escala da temperatura estudada (10 a 80°C). Os óleos vegetais estudados por Santos et al. foram o de milho, girassol, arroz, soja, oliva, colza, e milho, girassol, colza com anti-oxidante artificial, todos apresentando o mesmo comportamento mostrado pelo óleo de arroz na Figura 15.

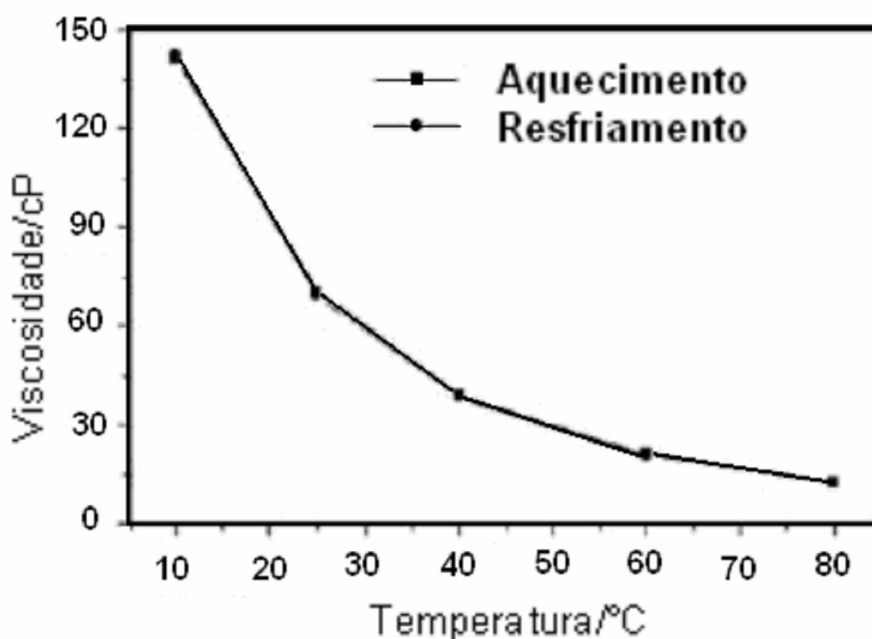


Figura 15 – Variação da viscosidade de acordo com a temperatura para o óleo de arroz (Santos et al., 2004).

Nesses óleos vegetais, a viscosidade decresce com o aumento da temperatura. Isto se dá devido ao maior movimento térmico das moléculas, além da redução da força de ligação intermolecular, que faz com que o fluxo entre as ligações seja mais fácil, reduzindo a viscosidade. As propriedades termoanalíticas e cinéticas dos óleos vegetais comestíveis dependem da composição e são mudadas com a presença de anti-oxidantes artificiais.

As aplicações industriais dos óleos vegetais em que há variações de temperatura são boas, de acordo com Igwe (2004). Um exemplo de tal aplicação é a produção das resinas alkyd, que são sinterizadas industrialmente em temperaturas entre 200 e 265°C. Para tais aplicações, torna-se importante o estudo da viscosidade da solução básica dos óleos vegetais.

3.2.2 – Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a temperatura mais baixa em que o vapor de óleo pega fogo na presença de uma fonte de ignição. Para maior segurança a temperatura de trabalho do óleo deve se situar de 40 a 50°C abaixo do ponto de fulgor, segundo Canale et al. (1995).

Os óleos de têmpera convencionais de base mineral, possuem ponto de fulgor próximo de 170°C, os óleos acelerados possui a 180°C e os óleos para martêmpera a 300°C, segundo Totten et al. (1993).

A Tabela 3 apresenta o ponto de fulgor para alguns óleos vegetais, Canale et al. (2005).

Tabela 3 – Ponto de fulgor dos óleos vegetais.

Óleo Vegetal	Ponto de fulgor (°C)
Algodão	234
Amendoim	340-343
Canola	335-338
Coco	288
Dendê	320
Milho	340-343
Oliva	225
Soja	343-346

Mudanças no ponto de fulgor indicam contaminação, presença de gases ou degradação do óleo.

3.2.3 – Teor de água

A contaminação do óleo por água mesmo em pequenos níveis, tão baixos quanto 0,05% influencia significativamente as características de têmpera, conforme mostra a Figura 16, e podem causar pontos moles, distorção ou mesmo trincas. Desta maneira, a contaminação do óleo com água deve ser inteiramente evitada, Canale et al. (1995).

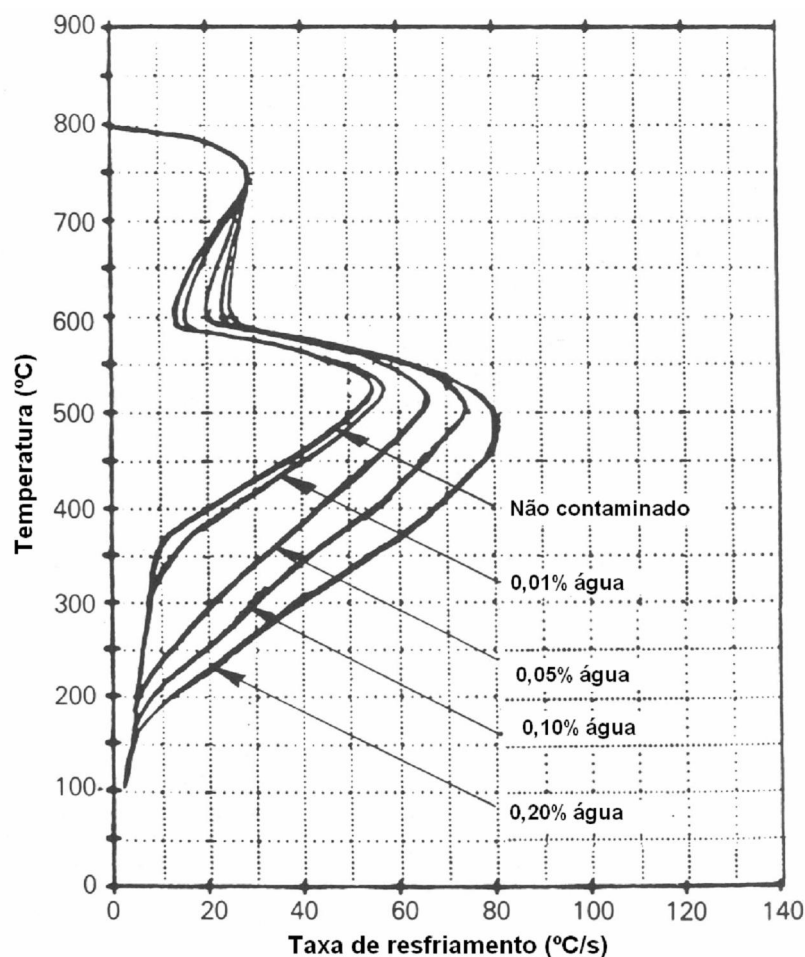


Figura 16 – Efeito da contaminação do óleo de têmpera com a água (Totten et al., 1993).

Concentrações de água maiores ($\geq 0,5\%$) levam o óleo a espumar durante o resfriamento, aumentando o perigo de fogo ou explosões.

3.2.4 – Acidez

A acidez é uma indicação de nível de oxidação do óleo. Conforme o óleo oxida, ocorre a formação de ácidos orgânicos, aumentando assim a acidez (pH).

O aumento da acidez diminui a estabilidade da fase vapor e aumenta a máxima taxa de resfriamento, aumentando, com isso, o risco de distorção e trinca.

3.3 – Biodegradabilidade

As atividades relacionadas à indústria de petróleo envolvem grandes riscos ambientais, face à possibilidade de contaminação do ar, dos solos e das águas por uma gama de compostos orgânicos altamente poluentes.

Os óleos usados, de base mineral, são de difícil biodegradação e podem ocasionar sérios problemas ambientais quando não adequadamente dispostos, segundo Domingues & Bidoia (2007). Quando indevidamente descartados, os fluidos de base mineral formam uma fina camada sobre a superfície da água, a qual bloqueia a passagem de ar e luz prejudicando a fotossíntese de fitoplânctons, algas macrófitas e plantas terrestres e impede a respiração dos animais aquáticos. Sendo composto por substâncias aromáticas, podem causar, intoxicação, hemorragia de órgãos internos, complicações circulatórias, dermatites, tumores, depressão no Sistema Nervoso Central (SNC) e até incorporação no tecido adiposo, por bioacumulação, em animais marinhos filtradores. Além disso, pode também contaminar o leite materno dos mamíferos.

De acordo com Domingues & Bidoia (2007), a remediação biológica, quando comparada aos processos físicos e químicos, é considerada a mais segura e eficiente, visto que é baseada em um processo menos agressivo de remoção de poluentes, pois consiste no uso de microrganismos naturais como bactérias, fungos filamentosos e leveduras para transformar estes compostos em substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade. A biorremediação baseia-se em três aspectos principais: a existência de microrganismos com capacidade catabólica para degradar o contaminante; a disponibilidade do contaminante ao ataque microbiano ou enzimático e condições ambientais adequadas para o crescimento e atividade do

agente biorremediador. Esse processo pode receber o auxílio de outro, denominado bioestimulação, o qual consiste em introduzir nutrientes na forma de fertilizantes orgânicos e/ou inorgânicos possibilitando um aumento na população de microrganismos nativos. Nitrogênio e fósforo são os nutrientes mais utilizados neste processo já que estão intimamente relacionados ao metabolismo dos microrganismos. Assim, muitas coisas são biodegradáveis, desde que se dê condições e quantidade de tempo adequadas a sua biodegradação, Farah (2002).

Segundo Totten et al. (1999), há duas áreas envolvidas no desenvolvimento de fluidos biodegradáveis. Uma é o desenvolvimento do fluido e a determinação do desempenho das suas propriedades; a outra, é a determinação da sua biodegradabilidade.

Atualmente, há vários padrões nacionais que discutem a biodegradabilidade e como ela deve ser determinada experimentalmente. Há duas classificações gerais que são frequentemente usadas. Uma classificação é baseada no material final após o biodegradação, e, a outra, é baseada na taxa de biodegradação. Wilkinson (1994) ofereceu as seguintes definições:

Biodegradação primária – é uma medida da conversão, por sistemas biológicos, do material orgânico original em produtos diferentes dos materiais iniciais. Esta não é uma medida do impacto biológico da substância.

Biodegradação final – é a conversão completa por sistemas biológicos do material orgânico original em dióxido de carbono (CO₂), água e biomassa microbiana (e alguns íons inorgânicos, se presente).

O problema da biodegradabilidade dos óleos influi diretamente no tratamento térmico de têmpera, uma vez que os resíduos dos compostos minerais do óleo vão para o meio ambiente na forma de gases, devido aos compostos voláteis gerados pelo aquecimento e, na forma de metais precipitados, provenientes da lavagem das peças após a têmpera.

Domingues utilizou uma metodologia experimental que quantificou e comparou as porcentagens de biodegradação medida através da formação do CO₂ da respirometria bacteriana entre amostras de solo do tipo arenoso contaminadas por óleo lubrificante dos tipos mineral, sintético e usado. A diferença entre o óleo sintético e o mineral está no processo de obtenção dos óleos básicos. Os óleos minerais são obtidos da separação de componentes do petróleo, sendo uma mistura de vários compostos. Os óleos sintéticos são obtidos por reação química, havendo assim maior controle em sua fabricação e por isso são produtos mais puros, segundo o Grupo Presidente [...] (2007).

Sendo a respiração da comunidade microbiana um indicador de atividade biológica, esta é uma ferramenta importante para avaliar o potencial de biodegradação de compostos orgânicos dispostos. Pela Norma Técnica L6.350 da CETESB, Domingues & Bidoia (2007) utilizaram, em condições laboratoriais, o processo respirométrico de Bartha & Pramer para acompanhar a biodegradação do óleo lubrificante. Neste pôde-se monitorar as taxas de evolução de CO₂.

Para realização do experimento, foi preparado um inóculo inicial a partir de areia comum (3 kg), óleo lubrificante automotivo (50 mL), Tween 80, tensoativo, (1 g) e água destilada (100 mL). Este material permaneceu enterrado por 15 dias para a seleção dos microrganismos capazes de metabolizar o efluente.

Quatro ensaios de respirometria foram realizados por Domingues:

- Inóculo: 100 g do inóculo;
- Óleo mineral: 100 g do inóculo e 1 mL de óleo do tipo mineral;
- Óleo sintético: 100 g do inóculo e 1 mL de óleo do tipo sintético;
- Óleo usado: 100 g do inóculo e 1 mL de óleo usado.

O solo foi submetido a testes de toxicidade aguda utilizando sementes de rúcula. Através da análise da Figura 17, foi possível observar que a taxa de CO₂ produzida, que foi maior no óleo lubrificante usado. O ensaio contendo solo contaminado por óleo lubrificante mineral apresentou o segundo maior nível de CO₂ acumulado, seguido pelo solo contaminado por óleo sintético e, por fim, o inóculo (matéria orgânica presente no solo) em meio aquoso, obteve a mesma resposta quanto à biodegradação do óleo usado. Entretanto, resultados indicaram o óleo sintético como segunda melhor taxa de biodegradação.

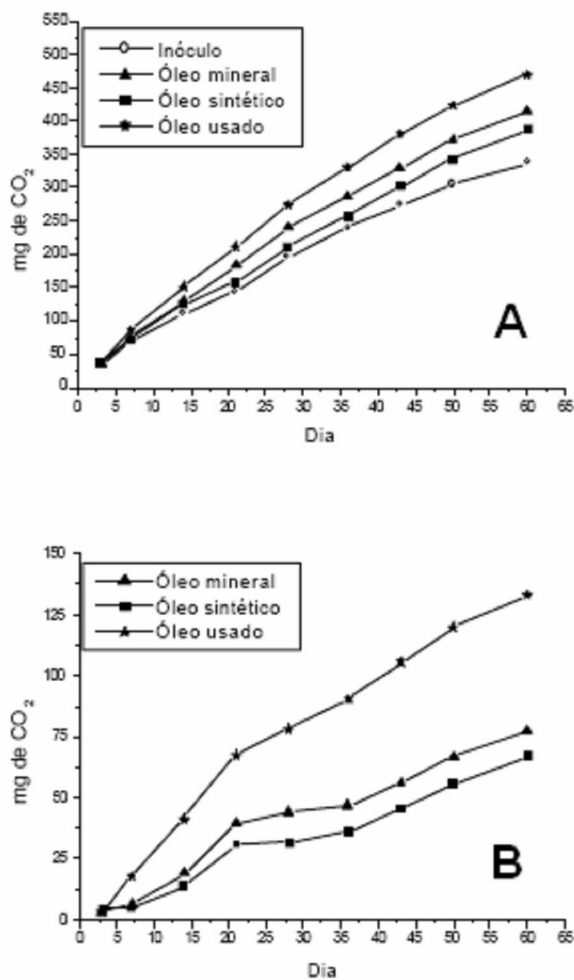


Figura 17 – (A) Evolução da biodegradação dos três tipos de óleos lubrificantes automotivos bem como da matéria orgânica presente no solo. (B) Evolução da biodegradação dos diferentes tipos de óleo lubrificante automotivo em solo arenoso (Domingues et al., 2007).

Este alto nível de biodegradabilidade observado pelo óleo lubrificante usado é devido a dois fatores: por ser um hidrocarboneto, os microrganismos utilizam-no como substrato para respiração; e a deterioração parcial sofrida pelo processamento no motor acarreta no rompimento de suas ligações químicas, tendo como conseqüências redução na viscosidade e diminuição de suas estruturas moleculares, assim tornando-o mais susceptível à ação dos microrganismos no processo de decomposição da substância.

O uso de produtos de origem vegetal biodegradáveis ainda se encontra em estágio pouco avançado de desenvolvimento, para a maior parte das aplicações.

3.4 – Óleos Minerais

Os óleos de têmpera baseado em óleos minerais abrangem de 85% a 90% de todos os meios de têmpera utilizados atualmente. De acordo com Totten et al. (2003), eles são derivados da destilação do petróleo e são similares aos óleos básicos utilizados em motores e lubrificantes industriais. Os óleos base, são compostos de centenas de componentes, são misturas químicas altamente complexas, sendo uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, e ainda derivados heterocíclicos de nitrogênio, oxigênio e enxofre. A composição dos óleos pode variar drasticamente, dependendo da sua fonte, assim como também pode variar a biodegradabilidade e a toxicidade, segundo Henry (1998).

Em aplicações de tratamento térmico de têmpera utilizam-se os óleos predominantemente parafínicos ou naftênicos. Os óleos aromáticos são raramente utilizados, devido as suas características de envelhecimento precoce no processo de têmpera e, também, devido às relações de viscosidade/temperatura. As melhores propriedades de resistência à oxidação são encontradas nos óleos parafínicos.

De acordo com Totten (2003), a complexidade composicional dos óleos minerais, afeta suas qualidades de têmpera. Os óleos que contém quantidades substanciais de derivados naftênicos mostram características inferiores aos óleos parafínicos, com grande tendência a formar borra e baixo ponto de fulgor. A

formação de borra reduz a eficiência da transferência de calor, o que pode resultar numa temperatura inadequada e, também, reduz a uniformidade de temperatura do banho. Já o ponto de fulgor, é utilizado como um indicador de ignição, ou seja, um maior ponto de fulgor, diminui o risco de incêndio do óleo de temperatura.

Os óleos derivados do petróleo são tradicionalmente, os fluidos mais utilizados na indústria, eles estão sujeitos a controles crescentes, particularmente devido aos regulamentos governamentais cada vez mais restritos a respeito do impacto do derramamento do fluido e aos prejuízos ambientais, segundo Jones (1996). De acordo com Mustokoff & Baylinson (1995), a eliminação imprópria, mesmo se for acidental, podem gerar grandes penalidades.

Os produtos e os materiais de hoje necessitam ser biodegradáveis e ambientalmente amigáveis, levando os fabricantes a encontrar alternativas aos produtos tradicionais. Mas até recentemente as alternativas sintéticas ao óleo mineral tinham colocado os preços fora do alcance para a maioria dos fabricantes, chegando a seis vezes mais do que os produtos a base de petróleo. Para responder esta necessidade, começaram a formular um fluido industrial (fluido hidráulico) baseado no óleo vegetal, pois o óleo vegetal é um éster natural, biodegradável e relativamente barato. Assim, os óleos vegetais já vem sendo usados onde a biodegradabilidade é um fator importante.

O derramamento do fluido hidráulico foi identificado como uma das principais formas de contaminação da água do subterrâneo, Eichenberger (1991). Tal situação despertou interesse, que conduziu a um esforço global para identificar os fluidos, que exibirão reduzido impacto ambiental e toxicológico no ambiente. Assim, de acordo com Mang (1994), Chien (1996) e Hydrick (1995), os fluidos bases alternativos usados para formulação de fluidos industriais ambientalmente amigáveis

mais citados são os óleos vegetais ou ésteres sintéticos. A polialfaolefina tem mostrado ser biodegradável. Entretanto, desses, somente os óleos vegetais são fontes renováveis.

3.5 – Óleos Vegetais

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triglicerídeo. As gorduras e os óleos vegetais são comumente chamados de triglicerídios, que é o resultado da esterificação de uma molécula de glicerol com os ácidos graxos, sendo considerados os principais responsáveis pelo desenvolvimento do ranço, Silva et al. (1999). A Figura 18 mostra a reação de esterificação e na Figura 19, tem-se a estrutura do glicerol. Afastados do seu contexto de proteção natural, os corpos graxos sofrem, no decurso de processos de transformação e armazenamento, alterações do tipo oxidativo.

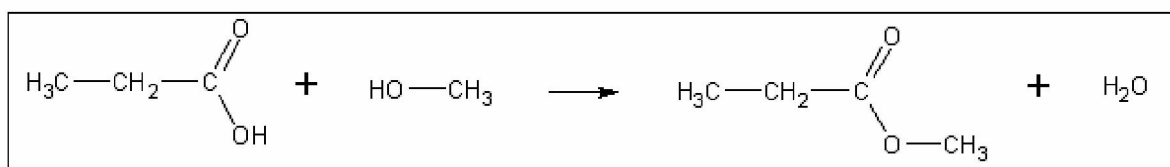


Figura 18 – Reação de esterificação: é a reação reversível de álcool com um ácido formando éster e água (Wikipédia, 2007).

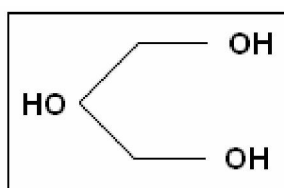


Figura 19 – Estrutura do glicerol (Wikipédia, 2007).

Os triglicerídios, Figura 20, são compostos insolúveis em água e a temperatura ambiente, possuem uma consistência de líquido para sólido. Quando estão sob forma sólida são chamados de gorduras e quando estão sob forma líquida são chamados de óleos, segundo Giese (1996).

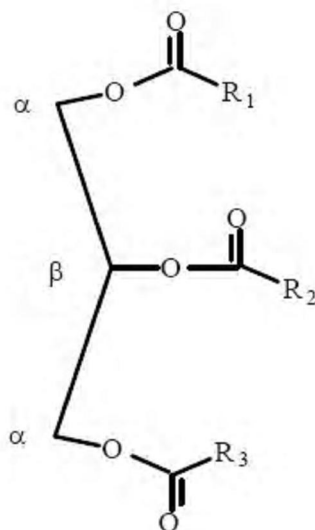


Figura 20 – Estrutura geral de um triglicerídio [R₁, R₂, R₃ = grupo alquil saturado ou insaturado; podendo ser igual ou diferente] (Reda et al., 2007).

Os óleos vegetais possuem de uma a quatro insaturações (ligações duplas) na cadeia carbônica, sendo líquidos à temperatura ambiente. As gorduras são sólidas à temperatura ambiente, devido a sua constituição em ácidos graxos saturados. Assim, gorduras animais como a banha, o sebo comestível e a manteiga, são constituídas por misturas de triglicerídios, que contém um número de saturações maior do que o de insaturações, conferindo-lhes maior ponto de fusão (sólidos à temperatura ambiente). De maneira análoga, os óleos por possuírem um número maior de insaturações, expressam menor ponto de fusão (líquidos à temperatura ambiente), segundo Moretto (2002).

O óleo vegetal é uma gordura extraída de plantas. Apesar de, em princípio, outras partes da planta poderem ser utilizadas na extração de óleo, na prática este é extraído na sua maioria (quase exclusivamente) das sementes.

De acordo com Chasan (1994), os óleos vegetais são triglicerídios com longas cadeias de hidrocarbonetos, pois são triésteres de glicerol comumente formado por moléculas de ácidos graxos de 16 ou mais átomos de carbono. Geralmente a parcela de ácido graxo é de aproximadamente 90% da molécula triglicerídica. É a natureza destas cadeias que dominam a reatividade dos triglicerídios. Além de triglicerídios, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídios (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante anti-oxidante); proteínas, esteróis e vitaminas, segundo Faria et al. (2002).

Os óleos vegetais são comumente utilizados como óleo de cozinha, pintura, lubrificantes, cosméticos, farmacêuticos, iluminação, combustível (biodiesel ou puro) e para usos industriais. O seu grande problema está relacionada à oxidação, limitando o uso desses produtos.

De acordo com a publicação Tenox [...] (2001), no mundo todo, mais de 60 milhões de toneladas de óleos vegetais são produzidos anualmente para uso alimentício. Os óleos de soja, girassol e dendê compõem mais do que a metade do total desta produção. Dentre os óleos vegetais, os mais comuns, que foram identificados para formulação do fluido hidráulico, são: óleo de canola, óleo de soja e óleo de girassol. Segundo Grupp (1997), o óleo de canola é um óleo vegetal comum para a formulação de fluidos hidráulicos biodegradáveis. Esses óleos foram usados com sucesso na Alemanha, uma vez que a temperatura de trabalho desses fluidos é mantida abaixo de 60°C. Estudos mostraram que o óleo de soja exibiu excelente

desempenho como fluido hidráulico em várias aplicações comerciais e na agricultura.

As propriedades termoanalíticas e cinéticas dos óleos são dependentes da composição de ácidos graxos e são influenciados pelos anti-oxidantes artificiais.

Há algumas propriedades, segundo Totten et al. (1999), que são particularmente críticas para que se mantenham utilizáveis, sendo difíceis obter em fluidos a base de óleos vegetais e de ésteres. Estas propriedades incluem: estabilidade oxidativa, estabilidade hidrolítica, proteção à corrosão, adequados coeficientes de tração e compatibilidade.

A estabilidade térmica dos óleos depende de sua estrutura química: óleos com ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados. Como estes óleos são muito utilizados na culinária e na indústria, tem-se exigido de pesquisadores e técnicos especializados, novos métodos analíticos capazes de avaliar as condições de processamento e estocagem, sendo, portanto, de fundamental importância o conhecimento da estabilidade térmica dos óleos vegetais. A oxidação é a maior causa da degradação do óleo vegetal, frequentemente responsável pela rejeição do óleo pelos consumidores. O óleo de soja é especialmente propenso a mudanças oxidativas, devido ao alto índice de ácido graxo insaturado.

A fritura é geralmente um dos métodos mais utilizados na preparação dos alimentos e, na indústria, o uso prolongado do óleo causa mudanças em suas propriedades físicas e/ou químicas, Souza et al. (2004).

Técnicas de análises térmicas, de acordo com Dweck e Sampaio (2004), têm sido utilizadas para caracterização dos óleos comestíveis e gorduras medindo-se diversas propriedades, tais como, comportamento termo-oxidativo e estabilidade,

calor específico, energia de ativação da decomposição térmica, temperatura e entalpia da cristalização, ação do anti-oxidante na estabilidade térmica do óleo e medida do tempo de indução da oxidação a alta pressão.

Os óleos e gorduras apresentam como componentes, substâncias que podem ser reunidas em duas grandes categorias: glicerídios e não-glicerídios.

Glicerídios: São definidos como produtos da esterificação de uma molécula de glicerol com até três moléculas de ácidos graxos. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, livres ou esterificados, constituindo os óleos e gorduras, segundo Moretto et al. (2002). Quando saturados possuem apenas ligações simples entre os carbonos e possuem pouca reatividade química. Já os ácidos graxos insaturados, contêm uma ou mais ligações duplas no seu esqueleto carbônico; são mais reativos e mais suscetíveis a termo-oxidação, Giese (1996). Na Tabela 4, são apresentados o teor de gordura saturada e insaturada e o teor em ácidos graxos em alguns óleos vegetais estudados por ele.

Tabela 4 – Teor de ácidos graxos em óleos vegetais (adaptado Moretto et al., 1998).

Óleos	Ácido graxo saturado	Ácido graxo monoinsaturado	Ácido graxo polinsaturado	
			Ác. linoléico	Ác. linolênico
Canola	6%	58%	26%	10%
Girassol	11%	2%	69%	—
Milho	13%	25%	61%	1%
Oliva	14%	77%	8%	< 1%
Soja	15%	24%	54%	7%

Não-glicerídios: Em todos os óleos e gorduras, pequenas quantidades de componentes não-glicerídios são encontradas de acordo com Moretto & Fett (1998).

Os óleos vegetais brutos possuem menos de 5% e os óleos refinados menos de 2%. No refino, alguns desses componentes são removidos completamente, enquanto outros, parcialmente. Aqueles que ainda permanecem no óleo refinado, ainda que em traços, podem afetar as características dos óleos devido a alguma propriedade peculiar, como apresentar ação pró ou anti-oxidante, ser fortemente odorífero, ter sabor acentuado ou ser altamente colorido, Moretto et al. (2002). Alguns exemplos de grupos não-glicerídios são os fosfatídeos (lecitinas, cefalinas, fosfatidil inositol); esteróis (estigmasterol); ceras (palmitado de cetila); hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno); carotenóides; clorofila; tocoferóis (vitamina E); lactonas e metilcetonas, Faria et al. (2002).

3.5.1 – Oxidação do óleo vegetal

Os alimentos contendo óleos e gorduras deterioram durante o armazenamento em atmosfera de oxigênio, devido à auto-oxidação (será comentado mais adiante). Mas quando eles são aquecidos a altas temperaturas, o processo da oxidação é acelerado, ocorrendo reações de oxipolimerização e decomposição termo-oxidativa, Kovalski (1990). Segundo Hellín et al. (1984), as modificações e alterações dos óleos e gorduras, podem ser classificados como:

- i) auto-oxidação: oxidação que ocorre a temperaturas abaixo de 100°C;
- ii) polimerização térmica: oxidação que ocorre a temperaturas que variam entre 200 e 300°C, na ausência de oxigênio;

- iii) oxidação térmica: oxidação que ocorre na presença de oxigênio e altas temperaturas (oxipolimerização);
- iv) modificações físicas: modificações que ocorrem nas propriedades físicas;
- v) modificações nutricionais: modificações nos aspectos fisiológicos e nutricionais dos óleos;
- vi) modificações químicas, que podem ser de três tipos, segundo Araújo (1999):
 - hidrólise dos triglicerídios: resulta na liberação de ácidos graxos, glicerina, mono e diglicerídio;
 - oxidação: ocorre nos ácidos graxos com ligações duplas;
 - polimerização: extensa condensação de monômeros de ácidos graxos polinsaturados a altas temperaturas por períodos prolongados.

Quando manipulados de uma maneira não adequada, os óleos vegetais começam a deteriorar. As formas de deterioração de óleos vegetais são a hidrólise, a oxidação e a polimerização, sendo a oxidação a principal reação de decomposição. A oxidação é comum e freqüentemente causa mudanças químicas indesejáveis (em alguns casos) na textura do óleo. As gorduras oxidadas podem interagir com as proteínas e os hidratos de carbono que causam mudanças na textura. Dois tipos de oxidação são de maior interesse, a rancidez oxidativa e a rancidez hidrolítica, de acordo com a publicação *Measuring Rancidity [...]* (2007).

A rancidez hidrolítica resulta na formação dos ácidos graxos livres e, é causada pela reação do lipídio e pela água na presença de um catalizador ou pela ação de enzimas lípases, ocorrendo geralmente durante o armazenamento dos óleos.

A rancidez oxidativa resulta de processos mais complexos da oxidação do lipídio. A oxidação no óleo ocorre através do mecanismo do radical livre, de acordo com a Figura 21, devido à decomposição de hidroperóxidos e peróxidos nos ácidos e aldeídos de baixa massa molecular, Souza et al. (2004). Geralmente, os processos ocorrem em três fases: uma fase da iniciação ou da indução, uma fase da propagação, e uma fase da terminação.

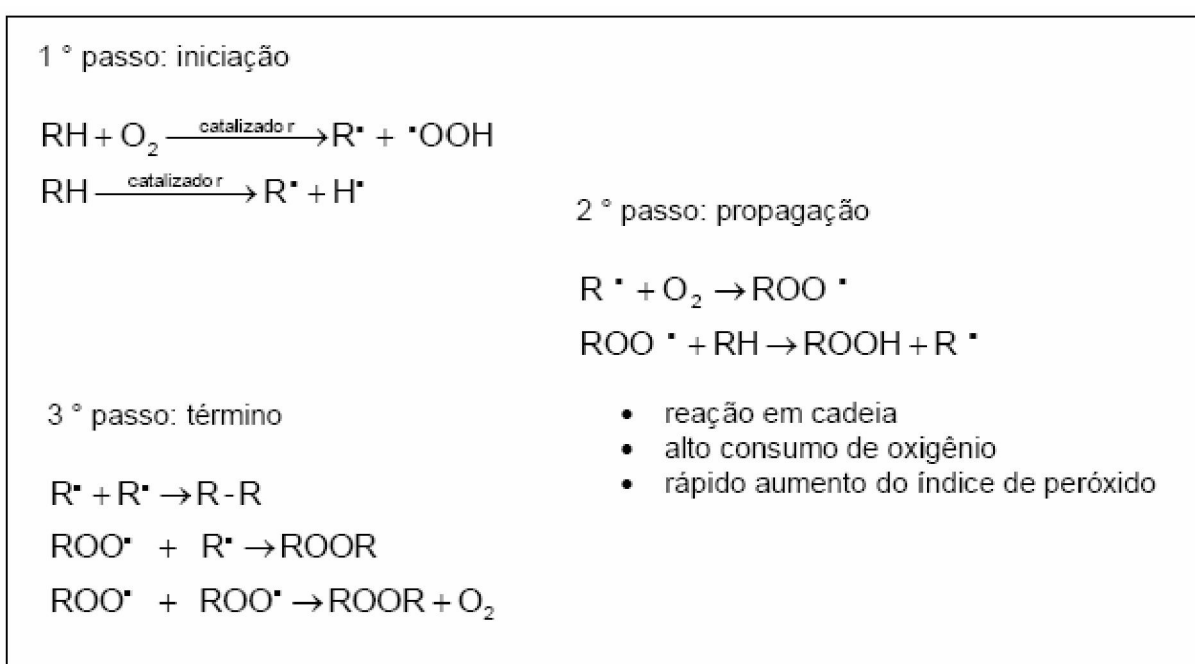


Figura 21 – Mecanismo de formação de radicais livres (Loury, 1972).

Em sistemas complexos, os produtos de cada uma destas fases aumentará e diminuirá com o tempo, tornando difícil medir quantitativamente a oxidação do lipídio. Durante a fase da iniciação, o oxigênio molecular combina com os ácidos graxos insaturados para produzir os hidroperóxidos e os radicais livres, sendo ambos muito reativos. Na Figura 22, tem-se dois tipos de reação de iniciação proposto por Gatto et al. (2006).

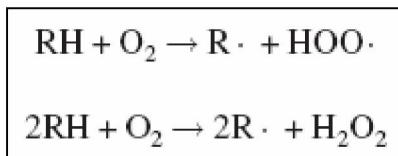


Figura 22 – Reações de iniciação (Gatto et al., 2006).

Estas reações normalmente são muito lentas a temperatura ambiente, mas prosseguem em uma taxa significativa acima de 100°C. Para que esta fase ocorra em alguma taxa significativa, algum tipo de iniciador oxidativo deve também estar presente, como componentes químicos oxidados, metais de transição (isto é, ferro ou cobre), ou enzimas (isto é, lipoxigenases). A Figura 23, mostra as reações de iniciação pela presença de metais de transição.

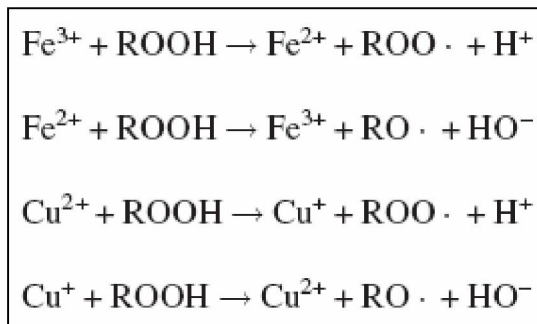


Figura 23 – Reações de iniciação pela presença do ferro (Fe) e do cobre (Cu) (Gatto et al., 2006).

O calor e a luz também aumentam a taxa desta e de outras fases da oxidação do lipídio. Os produtos reativos desta fase da iniciação, por sua vez, reagirão com as moléculas adicionais do lipídio para dar forma à outra espécie química reativa. A propagação de uma oxidação adicional por produtos da oxidação do lipídio gera o termo auto-oxidação que é usado frequentemente para referir a este processo. No final, a fase da terminação da oxidação do lipídio, os compostos

relativamente não reativos são formados incluindo hidrocarbonetos, aldeídos, e cetonas.

O óleo vegetal oxida pela reação da oxidação do radical livre que é comum a todos os hidrocarbonetos. O que faz esta reação ser diferente é o fato que as cadeias dos triglicerídios possuem alguns locais altamente reativos, geralmente em carbonos junto às duplas ligações (insaturados). Quanto mais ligações duplas possuir, mais rápido reagirão com o oxigênio e oxidarão. Ao comparar as relativas taxas de reatividade, Chasan (1994), conclui que a chave para a estabilidade oxidativa é o número e a posição das ligações duplas que as cadeias dos óleos possuem.

A oxidação do lipídio ocorre através de cada uma destas três fases enquanto um produto envelhece e, um número de fatores pode influenciar a taxa da oxidação do lipídio em um produto. Estes incluem:

- A qualidade inicial do óleo ou gordura usado na fabricação do produto;
- Condições usadas para fabricação do produto;
- Condições de armazenamento (calor, luz, empacotamento);
- Área de superfície exposta ao oxigênio da atmosfera;
- Presença de metais de transição;
- Concentração de lipoxigenases ativas;
- Aplicação de aditivos apropriados sintéticos ou naturais; ou
- Presença de componentes químicos oxidados.

Inicialmente no processo da oxidação dos lipídios, os peróxidos e os hidroperóxidos são os produtos predominantes da reação. Os peróxidos formados podem se ligar a um grande número de produtos instáveis, que destroem a molécula de ácido graxo, originando os produtos de oxidação, que são tóxicos, Barros (2007). Estes produtos da reação continuam a aumentar até que:

- (a) ocorram mudanças nas condições de armazenamento;
- (b) um ou mais iniciadores é esgotado; ou
- (c) o oxigênio disponível é consumido.

Aumentar as concentrações do peróxido e do hidroperóxido inicia uma série de reações que eventualmente conduzem às concentrações crescentes dos aldeídos, das cetonas, dos hidrocarbonetos, e dos outros produtos da fase da terminação. Devido a muitos compostos, produzidos durante a fase da terminação serem voláteis, suas concentrações no produto também podem diminuir com o tempo. Os valores de peróxido podem ser baixos porque ocorreu a oxidação mínima ou porque as concentrações de peróxido estão diminuindo. As baixas concentrações de aldeído podem ser o resultado do limite da oxidação ou os aldeídos podem ter sido volatizados. Geralmente não é possível prever qual é o melhor indicador da oxidação do lipídio e caracterizar a rancidez de um produto, e, por isso, são requeridos testes múltiplos.

A Tabela 5 mostra os fatores que afetam negativamente (acelerando) ou positivamente (inibindo) o processo de peroxidação dos lipídios.

Tabela 5 – Fatores que afetam a peroxidação dos lipídios (Barros, 2007).

Aceleram	Inibem
- Maior proporção de ácidos graxos polinsaturados	- Maior proporção de ácidos graxos saturados
- Alta temperatura	- Baixa temperatura
- Presença de metais	- Quelatos
- Presença de água	- Ausência de água
- Presença de microorganismos	- Ausência de microorganismos
- Ausência de oxidantes	- Presença de oxidantes

A avaliação da rancidez oxidativa permite analisar o estado de conservação da matéria prima e dos produtos finais, além da determinação da eficiência dos anti-oxidantes.

O método mais utilizado para detectar a rancidez oxidativa é a determinação do índice de peróxido, que consiste em quantificar os níveis de peróxidos orgânicos formados durante o processo. É importante lembrar que uma vez iniciado o processo de oxidação, não se consegue mais controlá-lo, pois o anti-oxidante age apenas evitando o início do processo, não conseguindo combatê-lo, caso já esteja instalado.

Durante o aquecimento prolongado, Souza et al. (2004), os óleos vegetais comestíveis, com e sem os anti-oxidantes artificiais, submetem-se ao processo de degradação térmica tendo como resultado a rancidez oxidativa e a formação dos hidroperóxidos e de outros produtos da degradação que podem liberar compostos voláteis tais como hidrocarbonetos, os aldeídos, as cetonas, furanos e ácidos carboxílicos, diminuindo a temperatura do início da decomposição térmica.

De acordo com Chasan (1994), os óleos vegetais degradam pelo mesmo mecanismo que os óleos minerais, mas oxidam em uma taxa mais rápida (reagem muito mais rápido com o oxigênio). Eles também são estabilizados pelos mesmos

tipos de aditivos que os óleos minerais, porém é necessário um nível maior de estabilizadores. A resposta dos óleos vegetais aos estabilizadores aumenta com a diminuição do número de iodo (decréscimo da insaturação). Para conseguir uma estabilidade oxidativa máxima para os óleos vegetais, um destes itens deve ser otimizado:

- (a) Tipo de anti-oxidante de amina,
- (b) Tipo de anti-oxidante de fenol,
- (c) Relação amina-fenol e,
- (d) Concentrações dos estabilizadores.

Segundo Santos et al. (2004), a decomposição térmica dos óleos ocorre em três etapas, devido à decomposição dos ácidos graxos polinsaturados, monoinsaturados e saturados, respectivamente. Muitas metodologias foram propostas para avaliar a qualidade do óleo comercial, a maioria submete uma amostra às circunstâncias que acelerem o processo de oxidação normal. A degradação é avaliada pelo ganho de massa e por medidas organolépticas.

Segundo Adhvaryu et al. (2000), a complexidade da oxidação do óleo vegetal é primeiramente devido à participação de parâmetros estruturais diferentes na cadeia do ácido graxo. Diferentes parâmetros participam em estágios diferentes na reação da oxidação. Assim, conseqüentemente não é conveniente medir a extensão da degradação oxidativa em termos de um único parâmetro, tais como índice de iodo, índice de peróxido, viscosidade, entre outros.

Há dois principais mecanismos de oxidação: auto-oxidação (já comentado anteriormente) e fotoxidação, existindo também a oxidação enzimática. Em ambos mecanismos de oxidação, são formados os hidroperóxidos, produtos primários

completamente instáveis, e sua decomposição é responsável pela rancidez oxidativa, segundo Azeredo et al. (2004).

A degradação oxidativa dos ácidos graxos insaturados pode ocorrer por várias vias, em função do meio e dos agentes catalisadores, entre elas temos:

Auto-oxidação: Segundo Silva et al. (1999), a autooxidação é um processo dinâmico que evolui ao longo do tempo. Trata-se de um fenômeno puramente químico e bastante complexo, envolvendo reações entre radicais capazes de auto-propagação, e que dependem do tipo de ação catalítica (temperatura, íons metálicos, radicais livres, pH). No decurso da seqüência reacional, classicamente dividida em iniciação, propagação e terminação, é possível distinguir três etapas de evolução oxidativa:

- 1 – desaparecimento dos substratos de oxidação (oxigênio, lipídio insaturado);
- 2 – aparecimento dos produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes;
- 3 – aparecimento dos produtos secundários de oxidação, obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis), cuja natureza e proporção dependem de diversos parâmetros.

A auto-oxidação de ácidos graxos insaturados, segundo Souza et al. (2004), produz uma redução na estabilidade térmica dos óleos vegetais, causando uma redução no tempo de indução oxidativa. Fatores tais como a mudança na cor, aumento da viscosidade e o odor desagradável são observados no processo da degradação destes óleos.

Fotoxidação: O mecanismo de fotoxidação de gorduras insaturadas é promovido essencialmente pela radiação ultravioleta (UV) em presença de sensibilizadores

como a clorofila e a mioglobina, e envolve a participação do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) como intermediário reativo. O processo envolve reações entre radicais, cujo resultado é a formação de hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência da luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos. A velocidade da reação é inibida pelos carotenos, segundo Silva et al. (1999).

Oxidação Enzimática: A oxidação lipídica pode ocorrer por catálise enzimática, nomeadamente por ação da lipoxigenase. Esta enzima atua sobre os ácidos graxos polinsaturados (exemplo, ácidos linoleico e linolênico, e seus ésteres), catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada polinsaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas, os quais podem envolver-se em diferentes reações degradativas, semelhantes às observadas para os processos de autooxidação, originando diversos produtos. O processo de catálise enzimática decorre com maior especificidade, em termos de substrato e de produtos finais, do que o processo de autooxidação. Um aspecto importante da atuação da lipoxigenase é o que se relaciona com a sua capacidade para co-oxidar substratos (carotenóides, tocoferóis, clorofila, proteínas, etc.), sendo responsável pela iniciação de novos processos oxidativos, Silva et al. (1999).

Em se tratando de trabalho a alta temperatura de acordo com LeMar (1967), diversas propriedades são importantes, tais como: boa estabilidade térmica, boa lubrificação e boas propriedades em relação a viscosidade-temperatura. A busca destas propriedades foi o ponto focal de muitas pesquisas em fluidos experimentais. O problema de obter estas propriedades em um fluido base pode ser ilustrado

considerando o fato da estrutura molecular se relacionar com estas propriedades. Por exemplo, os grupos aromáticos (compostos caracterizados por apresentar como cadeia principal um ou vários anéis benzênicos), geralmente aumentam a estabilidade térmica de uma molécula fluida, mas diminuem as propriedades da viscosidade-temperatura do fluido. A Figura 24 apresenta a estrutura de dois hidrocarbonetos aromáticos.

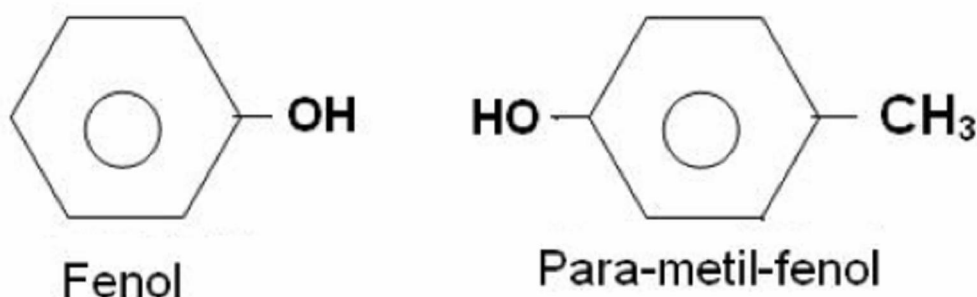


Figura 24 – Estrutura de hidrocarbonetos aromáticos (Wikipédia, 2007).

Outros tipos de fluidos tais como polisiloxanes podem mostrar boas propriedades da estabilidade térmica e da viscosidade-temperatura, mas possuem propriedade anti-desgaste pobre, o que é importante para fluidos industriais que trabalharão como lubrificantes. Além disso, indicam o silicone como tentativas para melhorar a lubrificação pela modificação molecular que geralmente resulta na diminuição da estabilidade térmica. A maioria das pesquisas foram concentradas na melhoria de um fluido base, pelo uso de pequenas quantidades de aditivos.

Grande parte dos estudos de oxidação em óleos vegetais são desenvolvidos em fluidos hidráulicos, sendo essa, atualmente, uma das mais importantes aplicações de óleos vegetais.

Os fluidos hidráulicos usados para aplicações não estacionárias estão sujeitos a temperaturas mais elevadas. Conseqüentemente, a estabilidade oxidativa

é particularmente importante. A estabilidade oxidativa de fluidos de base vegetal é relacionada diretamente ao índice de ácido oléico. Aumentar o índice de ácido oléico, relativos aos ácidos di e tri insaturados, fornece aumentos correspondentes na estabilidade oxidativa, Glancy et al. (1998), Honary & Boeckenstedt (1998) e Rose & Honary (1998). Entretanto, a estabilidade oxidativa para fluidos com alto índice de ácido oléico é quase sempre insuficiente e conseqüentemente somente uns poucos podem ser usados com limitações. Em alguns casos, é recomendado o uso de temperaturas entre 60 e 80°C, Ohkawa et al. (1995) e Grupp (1997).

Remmelmann & Murrenhoff (1998) estudaram a estabilidade oxidativa de fluidos biodegradáveis usando o Teste da Oxidação da Bomba Giratória (RBOT) de acordo com ASTM D 2272. Neste estudo, mostrou-se que a estabilidade oxidativa, é minimamente afetada pela contaminação com água, mas é significativamente afetada pela presença de alguns metais tais como o cobre.

A contaminação dos óleos vegetais e dos ésteres sintéticos com água exibem somente um efeito mínimo na instabilidade oxidativa. Entretanto, isto era devido à reduzida carga hidráulica desde que a pressão e a temperatura do sistema fossem reduzidas para minimizar o excessivo desgaste hidráulico. Desde que a instabilidade hidrolítica não pode ser controlada, a contaminação da água deve ou ser eliminada ou deve ser removida antes que o hidrolise ocorra, Tumbrick (1998). Entretanto, em aplicações da hidráulica, é difícil excluir a possibilidade de contaminação com a umidade (água). As fontes de entrada da água no sistema incluem: contaminação com água no fluido fresco, da entrada da água da chuva no reservatório, do armazenamento em recipientes não selados, de respiradouros desprotegidos, de técnicas de enchimento impróprias, e de contaminação com a umidade pelo contato com ar úmido, Remmelmann & Murrenhoff (1998).

Os óleos contêm uma variedade de anti-oxidantes e de estabilizadores naturais tais como os tocoferóis e os esteróis que podem exibir um papel importante na inibição da degradação do lipídio. Alguns óleos vegetais têm composições de ácidos graxos melhores do que outros, o que realça a qualidade do óleo. Por exemplo, o óleo de soja é mais estável oxidativamente do que o óleo de girassol, embora o óleo de soja possua 8-9% de ácido linolênico que é altamente instável, enquanto o óleo de girassol não possui ácido linolênico. Entretanto, o óleo de soja tem níveis elevados de gama e delta tocoferóis que são anti-oxidantes bem melhores *in vitro* do que alfa tocoferol que se apresenta em aproximadamente 95% do perfil tocoferol do óleo de girassol. Em estudos feitos por Wamer (2002), foram removidos todos os constituintes menores dos óleos de soja e de girassol e adicionado tocoferóis puros a frações de triglicerídio. O óleo de girassol com tocoferol de soja aumentou significativamente a estabilidade oxidativa comparada ao óleo de girassol com os tocoferóis do girassol.

Os óleos vegetais de uso alimentar (óleo de soja, de amendoim, de milho, de canola, de cártamo, de trigo e de arroz) possuem níveis mais elevados de ésteres de ácidos graxos insaturados (ácido oléico, ácido linoleico, ácido linolênico). As gorduras de animais terrestres contem níveis mais altos de glicerídios de ácidos graxos saturados (ácidos palmítico e esteárico). Os óleos de peixes e de animais marinhos são os que possuem maior teor de ácidos graxos insaturados. Uma vez que a velocidade de autoxidação é dependente do número de duplas ligações presentes na molécula, seria esperado que os óleos vegetais exibissem maior susceptibilidade à deterioração que as gorduras animais. Porém, tendem a oxidar mais lentamente do que seria de esperar a partir da sua composição química,

porque contem quantidades significativas de tocoferóis, os quais atuam como antioxidantes naturais, Silva et al. (1999)

As gorduras naturais contem também quantidades significativas de fosfolipídios. Estes compostos resultam de reações de esterificação de polihidroxicóis (glicerol) com ácidos graxos e ácido fosfórico, podendo ainda este último estar associado a compostos básicos nitrogenados (colina e etanolamina), as fosfatidilcolinas são chamadas de lecitinas e sua estrutura é mostrada na Figura 25. Os fosfolipídios contendo cadeias de ácidos graxos insaturados, são igualmente susceptíveis a danos oxidativos, segundo Silva et al. (1999).

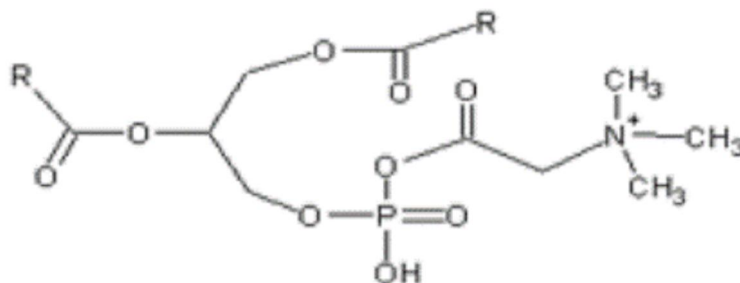


Figura 25 – Estrutura da lecitina (Wikipédia, 2007).

Entre outros compostos, as gorduras naturais possuem igualmente esteróis (colesterol e sitosterol), os quais não intervem de forma significativa na estabilidade oxidativa das gorduras, Silva et al. (1999).

Os lipídios podem estar dispersos na matriz formada pelos polissacarídios e pelas proteínas, encontrando-se facilmente expostos à oxidação. No entanto, a existência de interações hidrofóbicas entre as cadeias de ácidos graxos e as hélices de amilose, ou o encapsulamento dos lipídios pelas proteínas, podem conduzir ao retardamento dos processos oxidativos, Silva et al. (1999).

Freqüentemente, a estabilidade e a conservação, em condições normais, de alguns alimentos com elevado teor em lipídios deve-se à forma compartimentada ou descontínua de como alguns dos seus constituintes (lipoxigenase, água e oxigênio) se distribuem no seio da matriz.

Segundo Silva et al. (1999), a relação entre a fração oxidável e a fração estável dos lipídios num mesmo alimento pode ser modificada pela formulação e pelas condições de processamento. Determinados processos (trituração, torrefação, secagem) têm como consequência a alteração profunda dessa estrutura compartimentada, provocando a ruptura dos glóbulos de gordura, favorecendo a ação de enzimas lipolíticas (lipases), a eliminação de água e aumentando a exposição ao oxigênio. A presença de uma fase lipídica contínua resulta na formação de uma maior superfície de troca com o meio e na consequente predisposição à oxidação.

3.6 – Anti-oxidantes

Os anti-oxidantes podem ser definidos como substâncias que, numa concentração consideravelmente menor que a do substrato oxidável, retardam o ranço oxidativo, diminuindo a velocidade da reação ou prolongando o seu período de indução, Silva et al. (1999). Os anti-oxidantes têm como objetivo neutralizar quimicamente a ação dos radicais livres, que podem atuar no início do processo da rancidez oxidativa. Eles apresentam em sua estrutura, o citrato fosfato que se liga aos radicais livres, fazendo a quelação dos metais, que são grandes formadores de oxidação, de acordo com Barros (2007).

Em geral, os anti-oxidantes são substâncias que impedem ou minimizam a formação de compostos como peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros, produtos formados por termo-oxidação de óleos e gorduras, impedindo a etapa inicial de auto-oxidação, a formação de radicais livres, removendo-os do meio.

Segundo Barros (2007), os anti-oxidantes são divididos em naturais (encontrados principalmente no reino vegetal) e sintéticos. Os anti-oxidantes naturais mais utilizados são tocoferol (vitamina E), ácido ascórbico (vitamina C), beta caroteno e flavonóide. Os anti-oxidantes sintéticos amplamente utilizados na indústria são: BHA (butil hidroxi anisol), ácido cítrico, BHT (butil hidroxi tolueno), ETOX (etoxiquina), TBHQ (terbutil hidroxi quinona), PG (propil galato) e DG (dodecil galato). Existem diversas formas desses produtos no mercado, e, muitas vezes, quando usados mesclados, apresentam excelentes resultados. A Figura 26 apresenta a estrutura molecular de alguns anti-oxidantes naturais e a Figura 27 apresenta a estrutura molecular de alguns anti-oxidantes sintéticos.

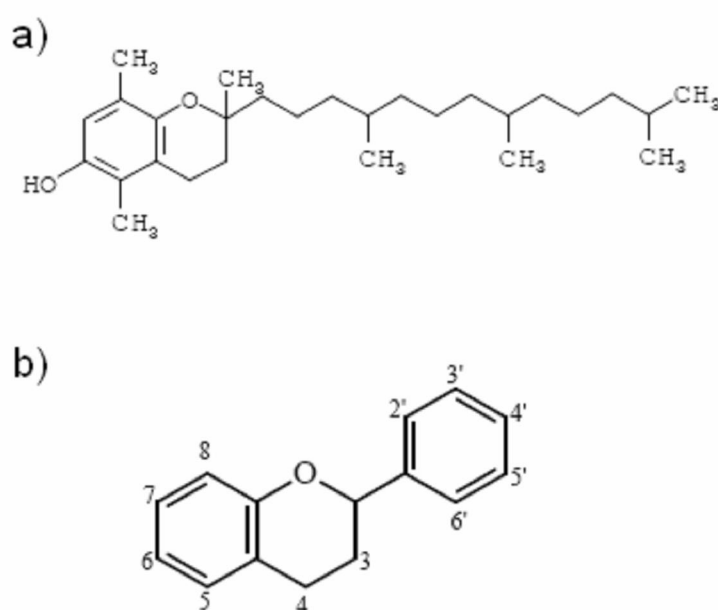


Figura 26 – Anti-oxidantes naturais: a) estrutura do β -tocoferol; b) estrutura geral de um flavonóide (Reda, 2004).

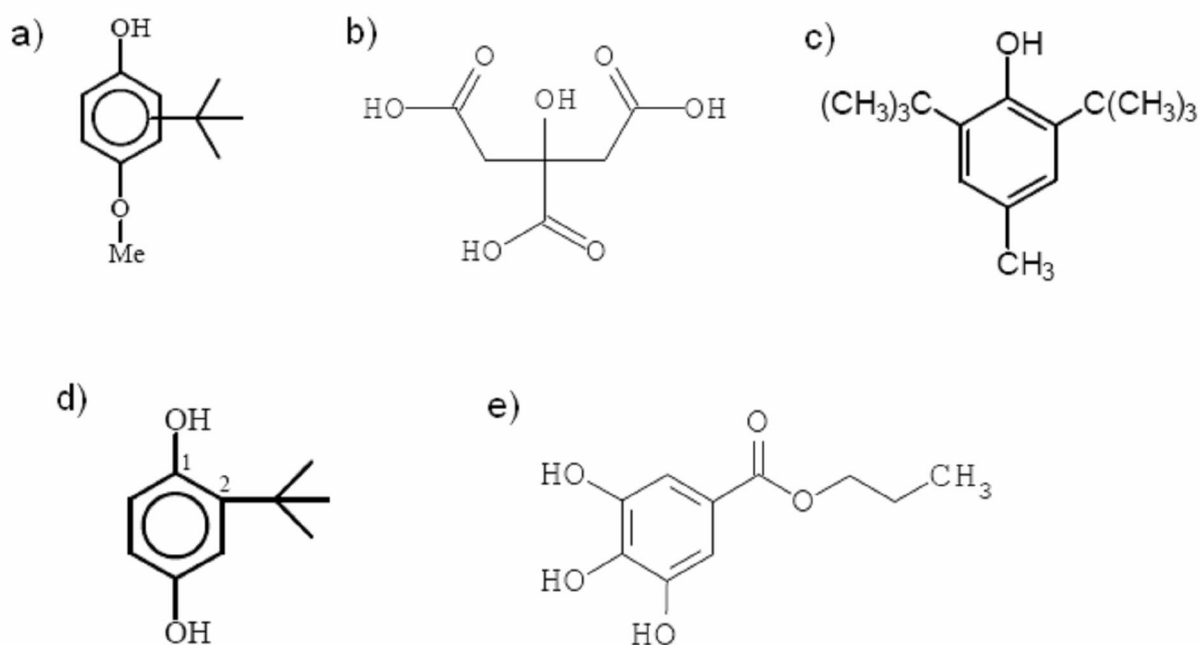


Figura 27 – Anti-oxidantes sintéticos: a) estrutura molecular do BHA; b) estrutura molecular do ácido cítrico; c) estrutura molecular do BHT; d) estrutura molecular do tercbutil hidroquinona; e) estrutura molecular do propil galato (PG) (Reda, 2004).

A quebra da cadeia reacional da oxidação lipídica pelos anti-oxidantes não ocorre segundo um mecanismo simples e, certos aspectos, relativos às interações entre constituintes de meios complexos, não estão completamente esclarecidos. O emprego de anti-oxidantes em formulações é muitas vezes empírico, de tal modo que a garantia da sua eficácia nem sempre existe. A atividade anti-oxidante varia de acordo com o tipo de composto e sua concentração, segundo Silva et al. (1999).

Uma das dificuldades para avaliar o grau de oxidação reside na escolha do momento mais adequado para efetuar essa determinação. De um modo geral, procura-se avaliar, em condições padronizadas e selecionando um determinado parâmetro indicador, o período de indução da reação, ou seja, o tempo necessário para se atingir um ponto crítico de oxidação (por exemplo, alteração de gosto, aceleração brusca da velocidade do processo oxidativo), como mostra a Figura 28. A determinação não deve ser pontual, isto é, restrita a um determinado momento, mas

deve-se efetuar ao longo do tempo, de forma a ser representativa da duração de vida do produto.

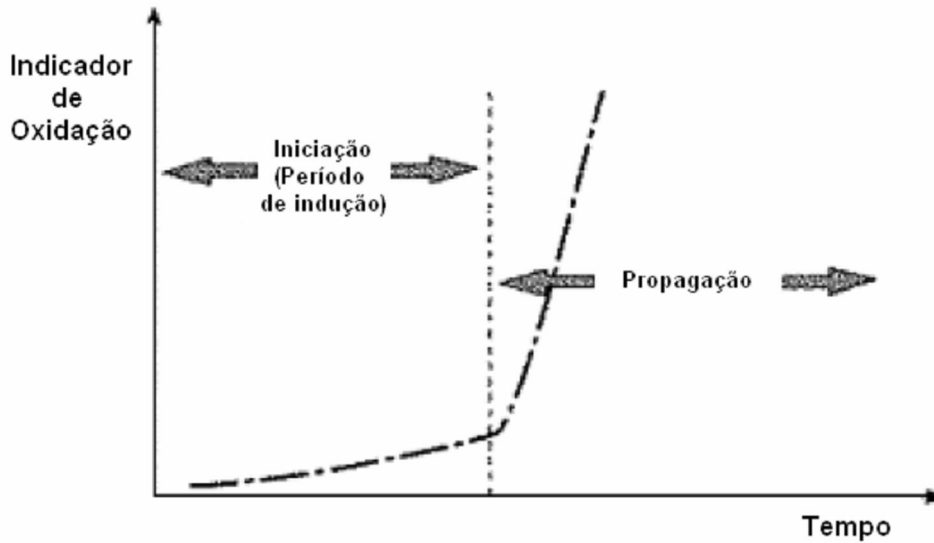


Figura 28 – Determinação da estabilidade oxidativa (Silva et al., 1999).

A determinação da eficácia de um anti-oxidante corresponde freqüentemente à medida do alargamento do período de indução resultante da sua adição. Esse alargamento é por vezes expresso como um índice anti-oxidante ou fator de proteção, a Figura 29 mostra a capacidade anti-oxidante.

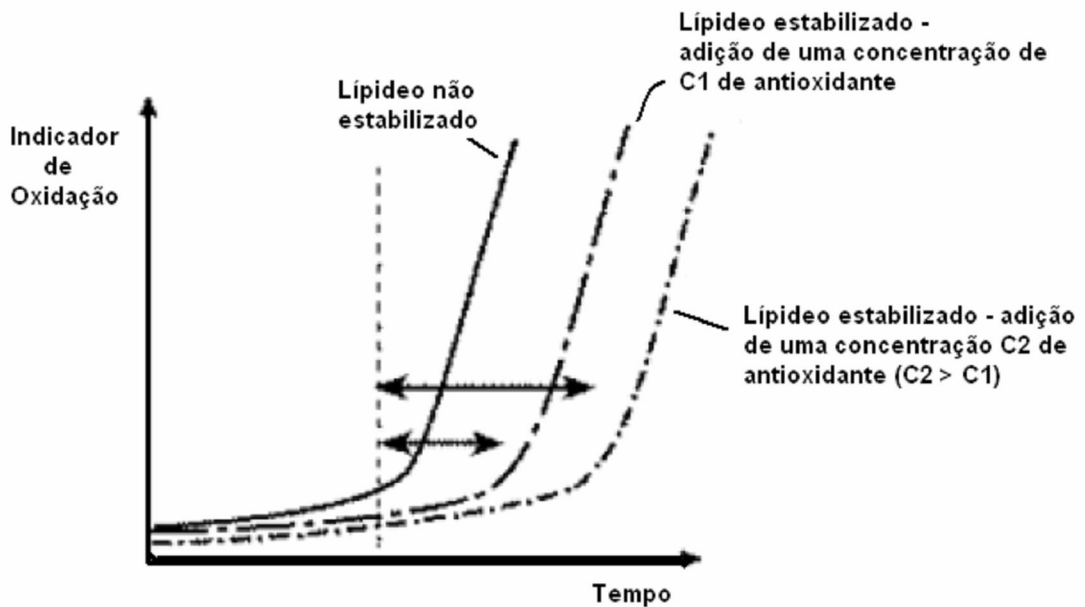


Figura 29 – Determinação da capacidade anti-oxidante (Silva et al., 1999).

Fluidos industriais a base de mineral normalmente contém aditivos. Os aditivos são usados para melhorar as propriedades fluidas, que incluem a estabilidade oxidativa, reduzida formação de espuma e entre outras. A presença de aditivos afeta também a biodegradação do fluido e as propriedades toxicológicas. Em muitos casos, os aditivos usados na formulação de fluidos a base de óleos vegetais são derivados do petróleo, os quais não são apropriados, sendo indicado os aditivos desenvolvidos com base biodegradável. Conseqüentemente, a seleção do aditivo afeta a biodegradabilidade, segundo Totten et al. (1999).

3.7 – Testes para Medir a Estabilidade do Óleo

Segundo Silva et al. (1999), a avaliação do estado de oxidação de óleos e gorduras, ou seja, a medida do ranço é uma determinação importante a nível industrial. Diversos métodos analíticos foram desenvolvidos para avaliar a qualidade dos óleos e gorduras, existem dezenas de métodos diferentes (físicos, químicos e físico-químicos). Por exemplo, a determinação dos índices de iodo, peróxido e acidez. São técnicas volumétricas clássicas, processos laboriosos que demandam tempo e sujeitos as dificuldades na visualização do ponto final da titulação. Os métodos volumétricos foram os primeiros métodos a serem utilizados, no controle de qualidade de óleos vegetais. Dentre estes métodos, a determinação da acidez revela o estado de conservação do óleo, assim como a decomposição dos triglicerídios é acelerada pelo aquecimento e luz.

Mais recentemente, são as técnicas instrumentais de análises como a análise térmica, a espectroscopia de ultravioleta, visível e infravermelho; a

espectrometria de massa e ressonância magnética nuclear (RMN). Estas técnicas apresentam muitas vantagens sobre as técnicas analíticas, apesar do custo dos equipamentos, Reda (2004).

Porém, nenhum método se correlaciona de um modo perfeito com as modificações organolépticas produzidas no decurso das reações de oxidação. Cada método fornece informações sobre um estado particular do processo oxidativo, variável em função das condições aplicadas e dos substratos lipídicos usados. Dentre os métodos, segundo Measuring Rancidity [...] (2007), existem os que medem a qualidade do óleo, a eficiência do anti-oxidante, entre outros dados. Alguns dos testes mais utilizados estão descritos a seguir.

3.7.1 – Método do oxigênio ativo (AOM)

Este método indica a estabilidade de uma gordura. A amostra é aquecida em um banho, com fluxo de ar sendo borbulhado através da mesma, usando condições específicas da taxa do fluxo de ar, da temperatura, e da concentração. A cada intervalo, os peróxidos e os hidroperóxidos produzidos por este tratamento são determinados pelo método iodométrico. O valor de AOM é definido como o número de horas necessárias para a concentração de peróxido na gordura atingir 100 meq/k. A gordura mais estável é a que necessita de um tempo maior para alcançar este nível. Em alguns produtos, com exceção das gorduras e óleos, é necessário, primeiramente, extrair a gordura com solventes. O método é muito demorado, devido algumas gorduras necessitarem de 48 horas ou mais para alcançar a concentração requerida do peróxido. Atualmente, o método de AOM está sendo suplantado por

novas técnicas automatizadas mais rápidas. O método está incluído nas publicações pela Association Of Analytical Communities (AOAC), pela American Association for Clinical Chemistry (AACC) e pela American Oil Chemists' Society (AOCS), de acordo com Measuring Rancidity [...] (2007).

3.7.2 – Índice de Estabilidade Oxidativa (OSI)

Em princípio, o método é similar ao método de AOM, mas é mais rápido e mais automatizado. O ar é passado através de uma amostra que se mantém em temperatura constante. Depois que o ar passa através da amostra, ele borbulha através de um reservatório de água deionizada. Os ácidos voláteis produzidos pela oxidação do lipídio são dissolvidos na água, que por sua vez, aumenta sua condutividade. A condutividade da água é monitorada continuamente e, o valor de OSI, é definido como sendo as horas necessárias para que a taxa da mudança da condutividade alcance um valor predeterminado. Este método tem sido estudado e aceito pela AOCS, segundo Measuring Rancidity [...] (2007).

3.7.3 – Índice de Iodo

O método convencional usado para determinar o grau de insaturação de óleos e gorduras é o índice de iodo.

O método do índice de iodo mede a reação do iodo com ligações duplas (carbono-carbono) de ácidos graxos insaturados. As gorduras, com um número grande de ligações duplas, fornecem mais locais para a oxidação, apresentando

maior índice de iodo, ou seja, quanto maior o número de insaturações, maior é a quantidade de iodo consumida e maior é a probabilidade da ocorrência de processos oxidativos na molécula do ácido graxo insaturado, Reda (2004).

A reação de adição do iodo às ligações duplas carbono-carbono é lenta (30-60 minutos), devendo ser conduzida sem aquecimento e na ausência de luz, para prevenir ou minimizar as reações indesejáveis de substituição alílica – que ocorrem na presença de luz e aquecimento - e assim, elevam o consumo de iodo no processo, conduzindo a resultados errôneos. O índice de iodo não é uma medida quantitativa, é um número empírico que é útil na definição do grau de insaturação, porém sujeito a erros. Há outros fatores influenciando na estabilidade da gordura, portanto, o número de iodo não é suficiente para prever a sua estabilidade, mas pode indicar o potencial de uma gordura a ser oxidada, segundo Measuring Rancidity [...] (2007)

3.7.4 – Teste da Bomba de Oxigênio

Este método é usado para prever a estabilidade e avaliar sistemas antioxidantes nas gorduras. Nele a amostra é colocada numa bomba de aço inoxidável, a qual está ligada a um registrador de pressão. O processo oxidativo é acelerado pelo oxigênio sob pressão e pelo aquecimento. Como resultado da absorção de oxigênio, a pressão no interior da bomba diminui. O oxigênio da amostra é medido em um sistema fechado. A taxa em que o oxigênio é consumido indica a estabilidade oxidativa do produto testado. Uma vantagem desta técnica é sua habilidade de medir a estabilidade do produto completo sem extração prévia da gordura.

Entretanto, outros componentes de um produto, como metais da transição ou oxidantes químicos, podem promover a oxidação. A gordura extraída não pode ser uma amostra apropriada da estabilidade do produto no todo, segundo Measuring Rancidity [...] (2007).

3.7.5 – Índice de Peróxido (IP)

Segundo Measuring Rancidity [...] (2007), é um dos testes mais usados para medir rancidez oxidativa, oferecendo uma medida da concentração de peróxidos e dos hidroperóxidos formados no estágio inicial da oxidação dos lipídios. Este é expresso em miliequivalentes por quilograma (meq/kg) de lipídios. O método é bastante específico, e se aceita como limite máximo, o valor de 10 meq/kg lipídio, já que valores maiores significam início do processo de rancidez oxidativa.

Os miliequivalentes de peróxido por kg da gordura são medidos por titração com íons de iodeto de potássio. Os valores de peróxido não são estáticos e cuidados devem ser tomados com as amostras manipuladas e testadas. É difícil fornecer um padrão específico que relacione o valor do peróxido com a rancidez. Os valores elevados de peróxido são uma indicação definitiva de uma deterioração da gordura.

O índice de peróxido deve ser determinado nos primeiros estágios do processo oxidativo. A variação do nível de peróxidos ao longo do tempo ocorre de uma forma gaussiana, pelo que um nível baixo de peróxidos não constitui uma garantia de boa estabilidade oxidativa, podendo, pelo contrário, ser sinônimo de pronunciada alteração, segundo Silva et al. (1999).

3.7.6 – Teste do Ácido Tiobarbitúrico (TBA)

Os aldeídos saturados, os 4-hidroxicenais, os 2,4-dienais e os 2-alcenais, produzidos na fase da terminação da oxidação do lipídio (decomposição dos hidroperóxidos), podem ser detectados pela reação com ácido 2-tiobarbitúrico. Um dos principais produtos formados no processo oxidativo é o malonaldeído (MA), um aldeído com 3 átomos de carbono, que reage com duas moléculas de TBA. A reação produz uma cor vermelha que pode ser medida usando um espectrofotômetro. A reação ocorre em meio ácido (pH 1-2) e, a alta temperatura (100°C), para aumentar a sua velocidade e sensibilidade. Assim como com o valor do peróxido, o baixo valor do TBA não é um indicador absoluto da qualidade da gordura. Os aldeídos podem ainda não terem se formado ou os aldeídos voláteis podem ter sido perdidos durante o processo e armazenamento, segundo Silva et al. (1999) e Measuring Rancidity [...] (2007).

3.7.7 – Índice de Anisidine (IpA)

Quando os hidroperóxidos quebram, eles produzem aldeídos voláteis como o hexanal. Em seguida, uma parcela permanente de ácido graxo remanesce como uma parte da molécula de glicerídeo. Este produto permanente da reação pode ser medido pela reação com anisidine. A p-anisidina, em meio acético, forma um complexo de cor amarela com os aldeídos, que possuem duas duplas ligações conjugadas, em particular, com o trans,trans-2,4-decadienal, resultante da degradação do ácido linoléico. Os índices de anisidine elevados podem ser uma indicação de que uma gordura esteja oxidada, mesmo quando o TBA e outros testes

do aldeído dão resultados baixos, porque os aldeídos voláteis podem incidentalmente ou intencionalmente serem removidos durante o processamento. O valor de anisidine é definido como 100 vezes o valor da absorvência (em 350 nm) de uma solução resultando da reação de 1 g da gordura em 100 mL do solvente contendo p-anisidina. Este método é normalizado pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), estabelecendo que, por via de regra, um bom óleo deve apresentar um índice de anisidine inferior a 10, segundo Silva et al. (1999) e Measuring Rancidity [...] (2007).

3.7.8 – Índice de Hexanal

O Hexanal, produzido durante a fase da terminação da oxidação do lipídio, pode ser medido pela análise da cromatografia gasosa por headspace da amostra. Os métodos variam, mas geralmente uma parcela da amostra é aquecida moderadamente em um frasco selado. Uma seringa do gás é usada para retirar uma pequena parcela no headspace da amostra. O headspace da amostra é injetado então em uma coluna do cromatógrafo a gás para separar o hexanal de outros componentes voláteis. As concentrações do hexanal podem variar amplamente, dependendo de um número de fatores, incluindo a história da amostra, o índice e a composição da gordura. Geralmente são necessários dados em uma variedade de amostras do mesmo produto para estabelecer uma correlação entre a concentração do hexanal e a qualidade do produto. Uma vez que essa correlação é estabelecida, a medida do hexanal pode ser uma ferramenta rápida e útil para a medida da oxidação do lipídio, como no texto Measuring Rancidity [...] (2007).

3.7.9 – Perfil do Headspace

Usando técnicas similares as técnicas usadas para a análise do hexanal, é possível medir o perfil temporário total do headspace de um produto. A oxidação do lipídio produz uma variedade de compostos voláteis incluindo hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, e ácidos orgânicos. Enquanto a oxidação aumenta, o total destes compostos voláteis tende a aumentar, e pode ser medido injetando uma parcela do headspace em um cromatógrafo a gás. Os componentes voláteis podem interferir e as correlações dos valores do headspace são importantes para saber a qualidade das amostras, de acordo com Measuring Rancidity [...] (2007).

3.7.10 – Ácidos Graxos Livres (FFA)

Os ácidos livres em uma gordura (ou gordura extraída de uma amostra) podem ser determinados por titração. O valor de FFA é expresso em porcentagem (%) de um ácido graxo comum para o produto que está sendo testado. Frequentemente, os valores são expressos como porcentagem de ácido oléico para sebo ou óleo de soja. Para os óleos de coco ou os outros óleos que contêm níveis elevados de cadeia menores de ácidos graxos, o FFA pode ser expresso como porcentagem do ácido láurico. O FFA é uma indicação da rancidez hidrolítica, mas outros processos da oxidação do lipídio podem também produzir ácidos. Pode também ser útil saber a composição dos ácidos graxos livres presentes na amostra para identificar sua origem e para compreender a causa de sua formação. Os extratos das amostras podem ser analisados para perfis do ácido graxo livre quando esta informação é requerida, de acordo com Measuring Rancidity [...] (2007).

3.7.11 – Número de Acidez

Acidez alta indica a ação de reações hidrolíticas e pode ser definida como a quantidade - em gramas - de ácido oléico livre para cada 100 g de óleo analisado. Na realidade, a expressão do resultado indica uma idéia geral de acidez e não uma determinação específica de ácido oléico. O que este método acusa é a formação em andamento de grupos carboxila ($-\text{COOH}$), Reda (2004).

3.7.12 – Espectrofotometria no Infravermelho (IRS)

Este método é utilizado na avaliação do ranço, desempenhando um papel particularmente importante no reconhecimento de grupos funcionais não característicos e de compostos contendo duplas ligações com configuração trans. O aparecimento de bandas próximo dos 3410 cm^{-1} corresponde à formação de hidroperóxidos, enquanto que o desaparecimento de uma banda próximo dos 3125 cm^{-1} é indicativo da substituição de um hidrogênio de uma dupla ligação por um radical livre. Por outro lado, um aumento da banda de absorção a 970 cm^{-1} corresponde à formação de duplas ligações com configuração trans (provavelmente devido a dano oxidativo), enquanto que o aparecimento de bandas adicionais próximo dos 1750 cm^{-1} (devido ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$) é um indício da formação de aldeídos, cetonas ou ácidos, de acordo com Silva et al. (1999).

3.7.13 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1 e Carbono-13 (RMN de H¹ e C¹³)

A Figura 30 mostra o espectro de RMN de H¹ genérico de um óleo vegetal para análise.

LEGENDA:

- a = prótons metílicos;
- b = prótons metílicos do ácido linolênico;
- c = prótons metilênicos dos ácidos graxos do triacilglicerol;
- d = prótons β-carboxílicos;
- e = prótons alílicos externos;
- f = prótons α-carboxílicos;
- g = prótons alílicos internos;
- h + i = prótons metilênicos do glicerol;
- j = próton H-2 metilênico do glicerol;
- k = prótons olefínicos;

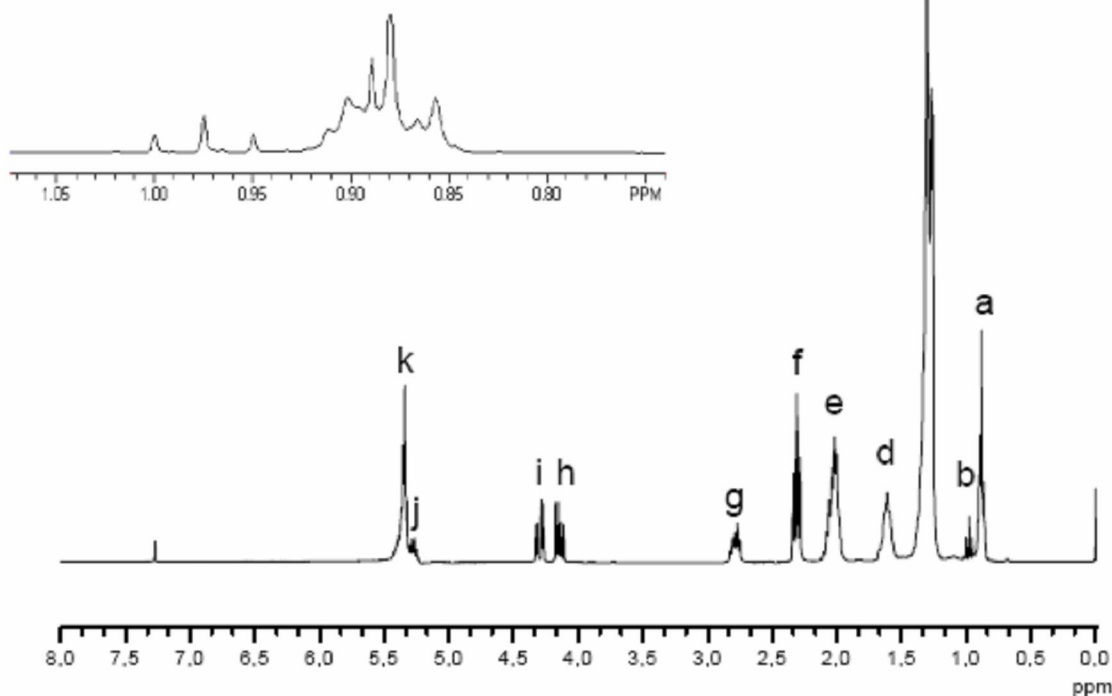


Figura 30 – Espectro de RMN de H¹ genérico de um óleo vegetal (Reda, 2004).

Do espectro de RMN de H¹ integrado, obtém-se a medida direta do grau de insaturação de modo preciso. Todos os hidrogênios olefínicos (aqueles conectados diretamente nos carbonos das ligações duplas carbono-carbono) mostram deslocamento químico entre 5,40-5,26 ppm (k). Todos os hidrogênios metílicos –

parte saturada da molécula – mostram deslocamento químico entre 0,80 e 1,00 ppm (a + b). Portanto o número total de insaturação, em moles, é a medida direta da área dos picos normalizados e integrados, dos hidrogênios que geraram aqueles sinais, naquelas regiões do espectro de RMN de H^1 , Mannina et al. (2003).

A RMN de H^1 é uma técnica extremamente sensível à densidade eletrônica e a população de hidrogênios que gerou o sinal. Hidrogênios em ambientes eletrônicos diferentes mostram diferentes deslocamentos químicos, e a intensidade do sinal é estritamente proporcional a quantidade de hidrogênios que o gerou.

O espectro de RMN de H^1 dos triglicerídios é bem resolvido, observando-se sinais distintos, característicos, para os prótons olefínicos, do glicerol e alquílicos, que mostram absorção em regiões diferentes do espectro.

Na Figura 31, é mostrado o espectro de RMN de C^{13} genérico de um óleo vegetal.

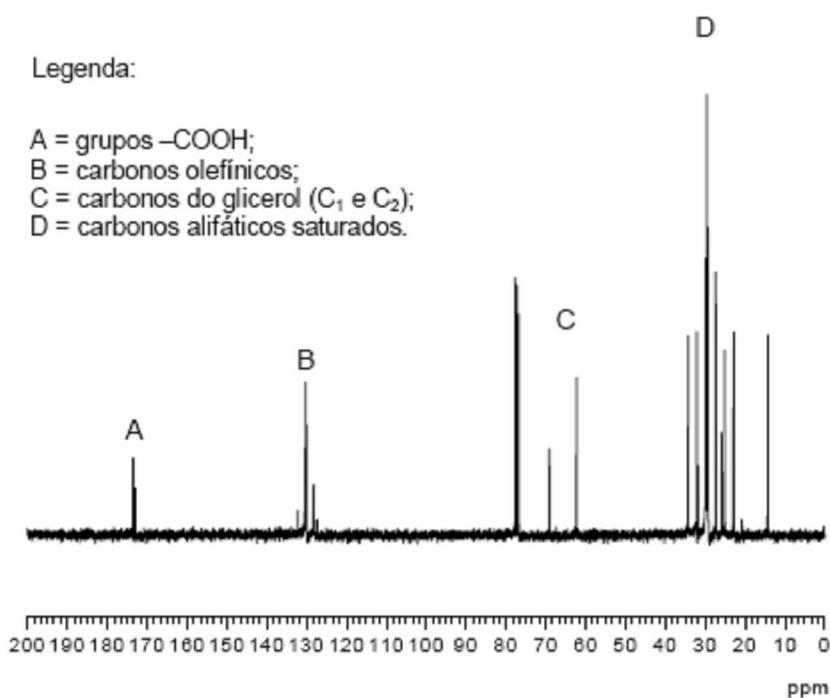


Figura 31 – Espectro de RMN de C^{13} genérico de um óleo vegetal (Reda, 2004).

Na análise específica de um óleo vegetal por RMN C^{13} , quatro regiões bem distintas no espectro podem ser descritas: 173,3-172,8 ppm (A) região dos carbonos dos grupos carboxilas; 132,0-127,1 ppm (B), região dos carbonos olefínicos; 69,1-61,6 ppm, região dos carbonos do glicerol (C) [C_1 e C_2]; e 34 ppm (D), onde estão presentes os carbonos alifáticos saturados. Quando se analisa a região dos grupos carboxílicos, os substituintes nas posições 1 e 2 do glicerol podem ser distinguidos, porque mostram intensidades diferentes. Óleos deteriorados termicamente, mostram redução do número de carbonos olefínicos; 34 ppm correspondem aos grupos α -metilênicos em relação à carboxila; os grupos CH_2 saturados encontram-se em 30,0-28,5 ppm; os CH_2 alílicos externos à $C=C$, estão em 27,5 ppm; os CH_2 olefínicos internos, são observados em 26,0-25,0 ppm; os carbonos β -carbonílicos são observados em 25,0 ppm e as metilas podem ser observadas em 14,0 ppm.

Os métodos instrumentais apresentam grande vantagem sobre os tradicionais (volumétricos) pela sua capacidade em necessitar apenas de quantidades mínimas de amostra e terem uma extrema sensibilidade e reprodutibilidade nas análises, além de serem mais precisos e exatos, Reda (2004).

Muitos outros métodos são utilizados para avaliar a qualidade da gordura e do óleo, alguns com muito sucesso em indústrias específicas. Devido a complexidade da oxidação do lipídio, nenhum método é suficiente, sendo necessário utilizar mais de um método para chegar a conclusões, segundo Measuring Rancidity [...] (2007).

3.8 – Testes Acelerados

É importante estabelecer a distinção entre os testes para determinação da estabilidade oxidativa nas condições normais de armazenamento ou de distribuição (testes de estabilidade em tempo real), e a avaliação da resistência à oxidação efetuada por testes preditivos, os quais promovem um envelhecimento acelerado (testes de estabilidade acelerados), segundo Silva et al. (1999).

Os testes acelerados, recorrendo a condições padronizadas de oxidação acelerada (oxigenação intensiva, tratamento térmico e/ou catálise metálica), permitem estimar de forma rápida a estabilidade oxidativa de uma matéria graxa ou a eficácia teórica de um anti-oxidante, isolado ou em associação. Uma vez que os fenômenos naturais de oxidação são processos lentos, desenrolando-se freqüentemente ao longo de vários meses, os testes de estabilidade em tempo real tornam-se por vezes incompatíveis com o controle de qualidade a nível industrial. Deste modo, os testes de estabilidade acelerados assumem particular importância na rotina analítica.

A falta de correlação, de acordo com Silva et al. (1999), as vezes observada entre os diferentes métodos de testes acelerados deve-se, por um lado aos indicadores usados na avaliação do grau de oxidação (absorção de oxigênio, teor de peróxidos, aparecimento de produtos secundários, etc.), os quais não refletem o mesmo estado de evolução do processo oxidativo e, por outro, às condições experimentais em que se efetuam as referidas determinações (temperatura, presença de catalisadores metálicos, pressão de oxigênio, exposição à luz, agitação).

Nos ensaios de estabilidade oxidativa mais usados (testes AOM e bomba de oxigênio), a oxidação é acelerada pela temperatura e pela oxigenação. A altas temperaturas o mecanismo de oxidação lipídica apresenta alterações significativas, observando-se a ocorrência de reações laterais (polimerização, ciclização e cisão), normalmente irrelevantes à temperatura normal de armazenamento. Em consequência, verifica-se a formação de novas espécies anti-oxidantes ou pró-oxidantes, as quais podem falsear as determinações. A velocidade de oxidação depende também da concentração em oxigênio, cuja solubilidade decresce com o aumento da temperatura.

Por outro lado, quando usados para a avaliação da capacidade anti-oxidante de compostos, verifica-se que o índice de proteção global, medido a alta temperatura é, em regra, inferior ao verificado a temperaturas mais baixas. De fato, na presença de um anti-oxidante, a velocidade do processo oxidativo diminui, devido ao aumento da energia de ativação da reação. Porém, este é compensado pelo fornecimento de energia térmica. O grau de eficácia dos anti-oxidantes, medido a alta temperatura, pode também refletir a maior ou menor estabilidade térmica dos compostos. Estes fatos explicam alguns dos resultados contraditórios obtidos relativamente à eficácia anti-oxidante de certos compostos.

4 – Materiais e Métodos

Neste capítulo, são apresentados os materiais utilizados, bem como os ensaios, equipamentos e procedimentos que foram realizados e desenvolvidos no decorrer deste trabalho.

4.1 – Amostras de Óleos

Foram selecionadas para estudo, amostras de óleos vegetais, sendo elas:

- Óleo de algodão¹ (*Gossypium hisutum*);
- Óleo de canola² (*Brassica campestris*);
- Óleo de girassol² (*Helianthus annuus*);
- Óleo de milho² (*Zea mays*);
- Óleo de soja (*Glycine max*) (Amostra 1³ e Amostra 2⁴).

Todos esses óleos são comestíveis e foram comprados em supermercados.

Também foram selecionados dois aditivos anti-oxidantes, o Irganox L 57 e o Irganox L 109 que foram adicionados somente no óleo de soja em concentrações variadas:

- 1% Irganox L 57;
- 1% Irganox L 109;
- 0,5% Irganox L 57 + 0,5% Irganox L 109;
- 0,3% Irganox L 57 + 0,7% Irganox L 109.

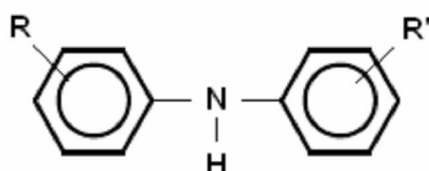
¹ Salada, Bunge Alimentos S. A., Gaspar - SC

² Siol, Siol Alimentos LTDA, Barueri - SP

³ Soya, Bunge Alimentos S.A., Rondonópolis - MT

⁴ Lisa, Cargill Agrícola S.A., Mairinque - SP

Estes aditivos foram selecionados por serem recomendados pela Ciba Specialty Chemicals (1999). As Figura 32 e 33, mostram as estruturas de cada um dos aditivos anti-oxidantes utilizados.



R, R' = octil, H ou t-butil

Figura 32 – Estrutura do anti-oxidante Irganox L 57.

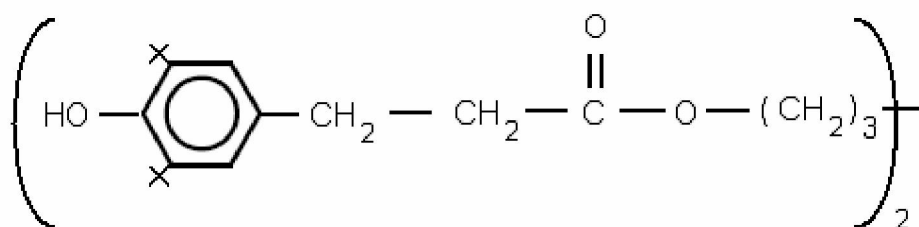


Figura 33 - Estrutura do anti-oxidante Irganox L 109.

Ao longo deste trabalho, essas diferentes formulações com óleo de soja e anti-oxidantes serão nomeadas conforme especificado na Tabela 6.

Tabela 6 – Nome utilizado para cada concentração de anti-oxidante.

Concentração de antioxidantes	Nome utilizado durante o trabalho
0,3% Irganox L 57 + 0,7% Irganox L 109	Soja 1
1% Irganox L 109	Soja 2
1% Irganox L 57	Soja 3
0,5% Irganox L 57 + 0,5% Irganox L 109	Soja 4

4.2 – Ensaaios

4.2.1 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1 e carbono-13 realizada nos óleos utilizou aproximadamente 10 a 20 mg de amostra que foram dissolvidas em 0,7 mL de CDCl_3 e seus espectros de RMN foram registrados em espectrômetro Bruker, modelo AC-200, operando no modo FT à temperatura ambiente.

Para o RMN de H^1 (núcleos de Hidrogênio-1) foram utilizados os seguintes parâmetros de aquisição: pulso: 45° ; tempo de relaxação: 3,0 s; tempo de aquisição: 3,14 s; largura de varredura: 2.600 Hz; largura de linha 0,1 Hz. Foram acumulados 16 repetições para cada decaimento induzido livre (FID).

Para o RMN de C^{13} (núcleos de carbono-13) foram observados a 50,13 MHz com desacoplamento de Hidrogênio em 200 MHz, utilizando o programa INVGATE com os seguintes parâmetros de aquisição: pulso: 90° ; tempo de relaxação: 40 s; tempo de aquisição: 11 s; largura de varredura 15.151 Hz; largura de linha 3,0 Hz. Foram acumulados 1400 repetições para cada decaimento livre de indução (FID).

Os sinais através do espectro foram adquiridos de acordo com Adhvaryu et al. (2000). Para o espectro de RMN de H^1 , os sinais são observados para os prótons olefínicos entre 5,50-5,00 ppm; para os prótons bis-alílicos- CH_2 entre 2,90-2,70 ppm; para os prótons $\alpha\text{-CH}_2$ para $\text{C}=\text{O}$ entre 2,35-2,25 ppm; para os prótons alil- CH_2 entre 2,10-1,90 ppm e para os prótons $-\text{CH}_2$ em carbonos saturados em 1,40-1,15 ppm.

Para o espectro de RMN de C^{13} , os sinais são observados em 130,3-127,5 ppm para os carbonos olefínicos; em 30,0-28,5 ppm para os carbonos $-\text{CH}_2$ saturados; em 26,0-25,0 ppm para os carbonos bis-alílicos- CH_2 ; em 23,0-22,0 ppm

para os ω -2 em carbonos saturados e para os ácidos mono e ω -6 polinsaturados e em 14,5-13,5 ppm para os carbonos 3-terminal metil.

4.2.2 – Curvas de Resfriamento

As curvas de resfriamento foram obtidas através de um sistema de aquisição de dados, desenvolvido especialmente para esta finalidade, já descrito em trabalhos anteriores, Farah (2002). Este equipamento utiliza uma sonda normalizada tipo Wolfson (ISSO 9950), semelhante à desenvolvida por Bodin & Segerberg (1993), com um termopar do tipo K (NiCr/NiAl) para captação da mudança da temperatura, durante o resfriamento do fluido. Este termopar está acoplado a uma sonda padrão cilíndrica feita de Inconel 600, de dimensões 12,5 mm de diâmetro por 60 mm de comprimento, que é previamente aquecida a 850°C e resfriada no fluido que está sendo analisado. A quantidade de fluido utilizada neste ensaio é de 2000 mL. Este procedimento foi feito seguindo as normas ASTM D 6200 – 01.

Os ensaios obtidos são transmitidos para um microcomputador, via placa A/D, mostrando em tempo real a curva de resfriamento, e processando em seguida a taxa de resfriamento, por um “software” especialmente desenvolvido. Na tela do computador é mostrada a taxa máxima obtida pelo fluido em análise e a temperatura correspondente a esta taxa máxima. Esses dados podem ser armazenados em linguagem digital, possibilitando assim, futuras análises.

Para todos os óleos, foram traçadas curvas de resfriamento nas temperaturas de 40, 60, 80, 100 e 120°C.

Foram feitos ensaios com os óleos novos de algodão, canola, girassol e milho, sem envelhecimento acelerado, ou seja, no estado novo. Para o óleo de soja puro e com diferentes concentrações de anti-oxidantes, foi realizado o ensaio antes e a cada 12 horas do processo de envelhecimento acelerado, até atingir 72 horas.

As curvas de resfriamento foram utilizadas para análise do comportamento em resfriamento dos óleos em diferentes situações de uso.

4.2.3 – Análises Físico-Químicas

As técnicas utilizadas na caracterização dos óleos quanto as suas propriedades físico-químicas estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Técnicas para caracterização das análises físico-químicas.

Ensaio	Norma Técnica
Viscosidade a 40°C e 100°C	ABNT NBR 10441 – 10/02
Número de Acidez	ABNT NBR 14248 – 05/04
Índice de Iodo	Farmacopéia Brasileira (1977)
Índice de Saponificação	ASTM D 94 -02

4.2.4 – Espectroscopia por Infravermelho (IRS)

As análises de infravermelho dos óleos foram determinadas por um espectrofotômetro tipo BOMEM MB-102 com um acessório de ATR marca Gateway modelo: 6 Reflection Horizontal ATR Accessory Kit. O cristal utilizado foi o ZnSe com

ângulo de incidência de 45°. Utilizou-se um volume de óleo suficiente para cobrir a superfície do cristal. O número de varreduras foi de 32 e resolução de 4 cm^{-1} .

Neste procedimento, a luz incide sobre a amostra, e a intensidade de luz que passa é captada por um detector. A resolução entre a luz que passa e a luz que incide na amostra é denominada transmitância.

Nas análises dos óleos, os espectros obtidos foram em relação à absorbância, que é a quantidade de luz que é absorvida pela amostra. Os espectros mostram bandas de absorção que indicam os diferentes grupos funcionais, dependendo da posição, em número de onda (cm^{-1}), onde se encontra a banda no espectro.

Essas análises foram efetuadas, para caracterizar o tipo de cadeia química encontrada em cada um dos óleos, e também para identificar a presença de carbonila ($\text{C}=\text{O}$, ligação dupla entre carbono e oxigênio) presente nos óleos após envelhecido. A carbonila é identificada na faixa de 1650 a 1750 cm^{-1} . O aumento da carbonila é um indicativo de oxidação dos óleos.

4.3 – Equipamento de Envelhecimento Acelerado

O equipamento de envelhecimento acelerado foi especialmente construído para induzir o processo de oxidação nos óleos estudados por Farah (2002), sofrendo modificações durante o decorrer deste trabalho. Ele foi projetado e construído dentro do Departamento de Materiais, Aeronáutica e Automobilística, da USP – São Carlos. Esta montagem foi baseada no equipamento proposto por Bashford & Mills (1984), com algumas modificações.

O princípio de funcionamento do equipamento consiste em acelerar o processo de oxidação dos óleos de têmpera através de choques térmicos contínuos provocados pelo aquecimento de uma resistência elétrica e posterior resfriamento por um sistema de fluxo de água.

4.3.1 – Descrição e Funcionamento do Equipamento

O sistema de aquecimento do óleo é controlado por um Controlador de Temperatura Microprocessado CNT120, onde uma resistência elétrica de 3000 W é aquecida e mantida na temperatura durante um certo tempo (sob agitação mecânica e aeração por ar soprado), até que a temperatura do óleo atinja 150°C, mantendo-o nessa temperatura por um determinado tempo.

A temperatura do óleo é controlada por um termopar tipo J e a agitação mecânica é proporcionada por uma hélice acoplada a um motor com controle de velocidade e a aeração é feita por um fluxo de ar comprimido, também controlado.

O controlador microprocessado tem por função manter a temperatura do óleo em 150°C, que é realizado por controle PID.

O controlador recebe um sinal referente à temperatura real, vindo do termopar J, e o compara com o desejado, indicando no mostrador digital. Sobre o erro atua o controle PID, e a sua resposta é enviar mais ou menos potência para as resistências de aquecimento. Essa potência é fornecida através de um controlador elétrico que é acionado pela saída do controlador. Um esquema desse dispositivo pode ser visto na Figura 34.

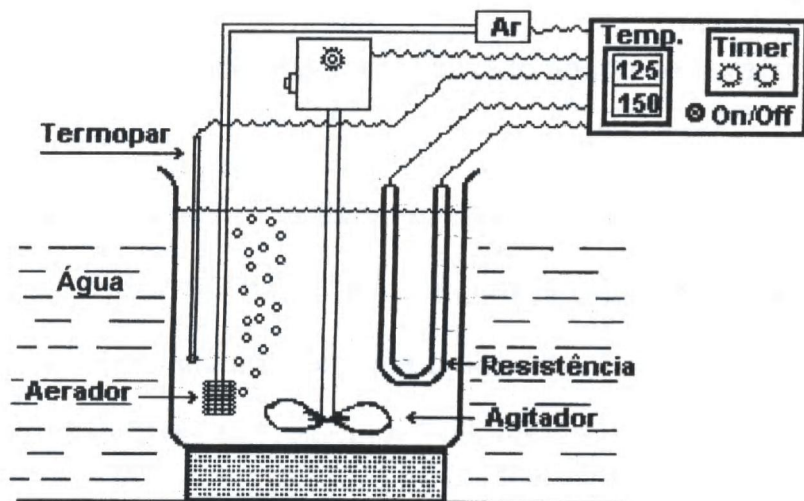


Figura 34 – Desenho esquemático do sistema de envelhecimento de óleos utilizado (Farah, 2002).

Para resfriamento do sistema é utilizada uma caixa de acrílico, de dimensões: comprimento: 650 mm; largura: 450 mm; altura: 200 mm. A caixa possui uma entrada para água, controlada por uma válvula solenóide e duas saídas no nível dos óleos ensaiados.

A caixa do sistema de resfriamento do óleo é mostrado na Figura 35.

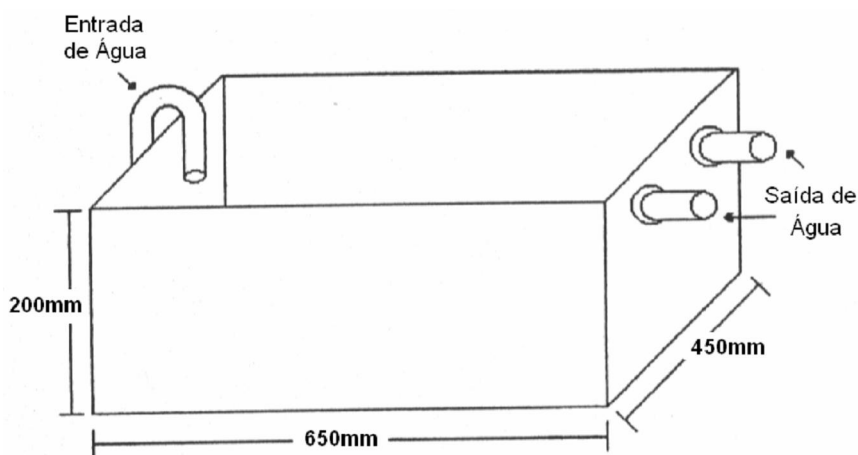


Figura 35 – Desenho esquemático da caixa usada no resfriamento do sistema (Farah, 2002).

O resfriamento é obtido retirando a ação do controlador PID, ou seja, acionando a válvula solenóide que libera a entrada de água fria no sistema. A temperatura diminui devido a ação mecânica de arraste de calor pela água fria junto ao recipiente com óleo quente.

4.3.2 – Descrição do Ensaio

As amostras de óleo (2500 mL), eram colocadas dentro de um recipiente de aço inox (6000 mL). Tinham a sua temperatura elevada pelo aquecimento da resistência, atingindo, como já comentado, a temperatura de trabalho em torno de 150°C, com variação de $\pm 3^\circ\text{C}$. Essa temperatura era mantida durante 15 minutos sob agitação e aeração. A aeração foi feita por um fluxo de ar inicial de 4 litros por hora, havendo uma diminuição durante o processo de envelhecimento do óleo, devido à mudança na viscosidade do mesmo.

A função do aerador é introduzir a mistura de ar no sistema para que o processo de oxidação seja mais acelerado. A agitação proporciona uma melhor homogeneização do meio em relação à temperatura e quantidade de ar soprado dentro do sistema.

Após esse tempo, a resistência é desligada. Nesse exato momento, a válvula solenóide é acionada pelo controle microprocessado, liberando um fluxo de água que faz com que a amostra de óleo seja resfriada até 120°C. Quando atinge 120°C, o óleo é novamente aquecido, repetindo o processo. Isso foi feito durante 72 horas, sendo que a cada 12 horas de ensaio, as amostras de óleo foram levadas para a realização dos ensaios de curvas de resfriamento, e depois retornavam, sem

adição de óleo novo, para o sistema de envelhecimento acelerado. Amostras de menor volume foram retiradas a cada 12 horas para que o ensaio de viscosidade fosse realizado.

4.4 – Influência da Temperatura do Banho

Para analisar o efeito da temperatura do banho de têmpera, nos óleos estudados (puros e aditivados), foram realizadas curvas de resfriamento (Temperatura x Taxa de Resfriamento) variando-se a temperatura dos óleos de 20 em 20°C, de 40 até 120°C, analisando-se assim uma ampla faixa de trabalho dos mesmos.

5 – Resultados e Discussão

Os óleos vegetais são misturas complexas de ácidos graxos, sendo os parâmetros dessas misturas diferentes, mesmo se tratando de um mesmo tipo de óleo vegetal, mas de lotes diferentes.

Assim, num primeiro momento do trabalho, o que se buscou foi verificar se essas diferentes misturas, provenientes dos diferentes tipos de óleos vegetais promoveriam diferentes comportamentos no mecanismo de resfriamento durante a têmpera.

A seguir serão então apresentados os resultados dos ensaios feitos na condição não oxidado e sem a presença de aditivos anti-oxidantes, para os óleos de algodão, canola, girassol, milho, e dois diferentes lotes de óleo de soja (amostra 1 e amostra 2), provenientes de diferentes fabricantes.

5.1 – Análise Físico-Química dos Óleos Vegetais sem Oxidação e sem Aditivação (Novos e Puros)

Os dados obtidos através da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para os óleos vegetais sem oxidação e sem aditivação são mostrados nas Tabelas 8 e 9, para o hidrogênio-1 e para o carbono-13 respectivamente.

Tabela 8 – RMN de H¹ dos óleos vegetais novos e puros.

Óleos Vegetais	Porcentagem de prótons olefínicos	Porcentagem de prótons bis-alílicos-CH ₂	Porcentagem de α-CH ₂ para C=O	Porcentagem de alil-CH ₂	Porcentagem de -CH ₂ em carbonos saturados
- Algodão	8,33	3,30	6,15	9,12	52,37
- Canola	8,24	2,40	5,95	10,89	52,72
- Girassol	8,76	2,93	5,95	11,03	51,31
- Milho	8,53	2,85	5,90	10,19	52,73
- Soja (Amostra 1)	9,27	3,77	5,98	10,27	50,38
- Soja (Amostra 2)	9,47	3,74	6,13	10,28	51,36

Tabela 9 – RMN de C¹³ dos óleos vegetais novos e puros.

Óleos vegetais	Porcentagem de carbonos olefínicos	Porcentagem de carbonos -CH ₂ saturados	Porcentagem de carbonos bis-alílicos-CH ₂	Porcentagem de ω-2 em carbonos saturados e para os ácidos mono e <i>n</i> -6 polinsaturados	Porcentagem de carbonos 3-terminal metil
- Algodão	13,02	38,11	8,88	5,00	5,67
- Canola	13,80	39,59	7,06	4,39	4,49
- Girassol	13,71	36,89	7,93	5,12	5,10
- Milho	13,31	37,85	7,69	5,20	5,20
- Soja (Amostra 1)	15,57	36,59	8,74	5,31	4,86
- Soja (Amostra 2)	13,04	33,86	10,30	6,20	5,88

Nota-se pelos dados das Tabelas 8 e 9, que os óleos vegetais possuem diferentes parâmetros estruturais e, que um mesmo tipo de óleo, sendo de lotes diferentes (no caso o óleo de soja), também não apresentam os mesmos parâmetros

estruturais. Estes resultados são consistentes com os encontrados por Adhvaryu et al. (2000), apresentando uma pequena diferença devido as amostras de óleo estudadas serem de diferentes lotes.

Segundo Adhvaryu et al. (2000) diferentes parâmetros estruturais participam na reação nos diversos estágios de oxidação. Alguns parâmetros têm significativo efeito no processo de oxidação, tais como os grupos dos prótons bis-alílicos e α -CH₂ para C=O. Observando tais grupos na Tabela 8, pode-se verificar que o óleo de algodão e o de soja apresentaram maior tendência à oxidação.

A Tabela 10 apresenta os valores da viscosidade para os óleos estudados.

Tabela 10 – Viscosidade dos óleos vegetais novos e puros.

Óleos vegetais	Viscosidade a 40°C (cSt)	Viscosidade a 100°C (cSt)
Algodão	33,86	7,75
Canola	34,92	7,91
Girassol	33,21	7,78
Milho	33,51	7,70
Soja (Amostra 1)	31,49	7,51

Pode-se observar que todos eles apresentam viscosidades muito próximas. Estes resultados para viscosidade são consistentes com os resultados encontrados por Chasan (1994). Como era de se esperar, à medida que a temperatura passa de 40°C para 100°C, a viscosidade diminui para todos os óleos, havendo uma queda de aproximadamente um quarto com a mudança de temperatura.

Conforme já comentado, nos óleos vegetais, a viscosidade decresce com o aumento da temperatura. Isto se dá devido ao maior movimento térmico das

moléculas, além da redução da força de ligação intermolecular, que faz com que o fluxo entre as ligações seja mais fácil, reduzindo a viscosidade, Santos et al. (2004).

A Tabela 11 apresenta o índice de iodo e de acidez para os mesmos óleos estudados.

Tabela 11 – Índice de iodo e acidez dos óleos vegetais novos e puros.

Óleos vegetais	Índice de Iodo (CgI₂/g)	Índice de Acidez (mgKOH/g)
Algodão	110	0
Canola	118	0
Girassol	125	0
Milho	115	0
Soja (Amostra 1)	130	0,2

Pode-se observar que o índice de iodo é maior para o óleo de soja, portanto ele apresenta uma maior tendência à oxidação, pois quanto maior é o índice de iodo, maior é o número de insaturações sendo, portanto, maior a probabilidade da ocorrência de processos oxidativos, Reda (2004).

A acidez também é uma indicação do nível de oxidação do óleo e, embora os óleos estudados apresentem valores bem próximos, o óleo de soja apresentou, segundo essa indicação, uma tendência maior a oxidação.

O resultado da análise de infravermelho é apresentado através de espectro. Na Figura 36, tem-se o espectro de todos os óleos puros estudados. Nota-se que todos eles apresentaram grupos funcionais semelhantes, típicos de óleos vegetais, apresentando cadeias parafínicas e ésteres.

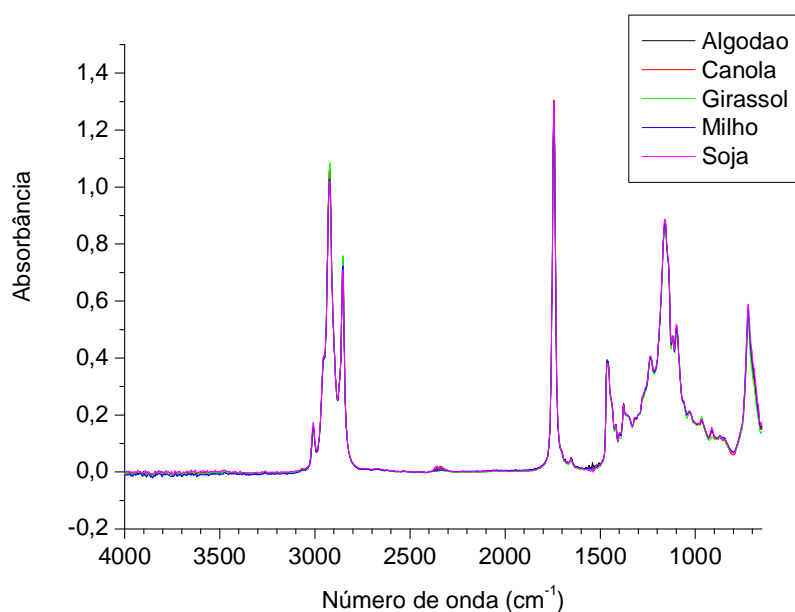


Figura 36 – Espectro de infravermelho dos óleos vegetais puros.

A faixa dos ésteres situa-se entre os valores de 1250 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} . Observa-se também, neste espectro, a presença de um pico de absorvância na faixa de 1700 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} , proveniente da presença de carbonila (C=O, ligação dupla entre carbono e oxigênio), presente na cadeia de óleos vegetais. O aumento da carbonila pode ser usado como um indicativo de oxidação dos óleos.

O próximo item irá apresentar o comportamento dos óleos (no estado novo e puro) no mecanismo de resfriamento.

5.2 – Curvas de Resfriamento para os Óleos Vegetais Novos e Puros

As curvas de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para todos os óleos estudados, no estado sem oxidação e sem aditivção, estão mostradas nas Figuras 37-41, para todas as temperaturas de banho. O óleo de soja utilizado para realização deste ensaio foi a Amostra 1.

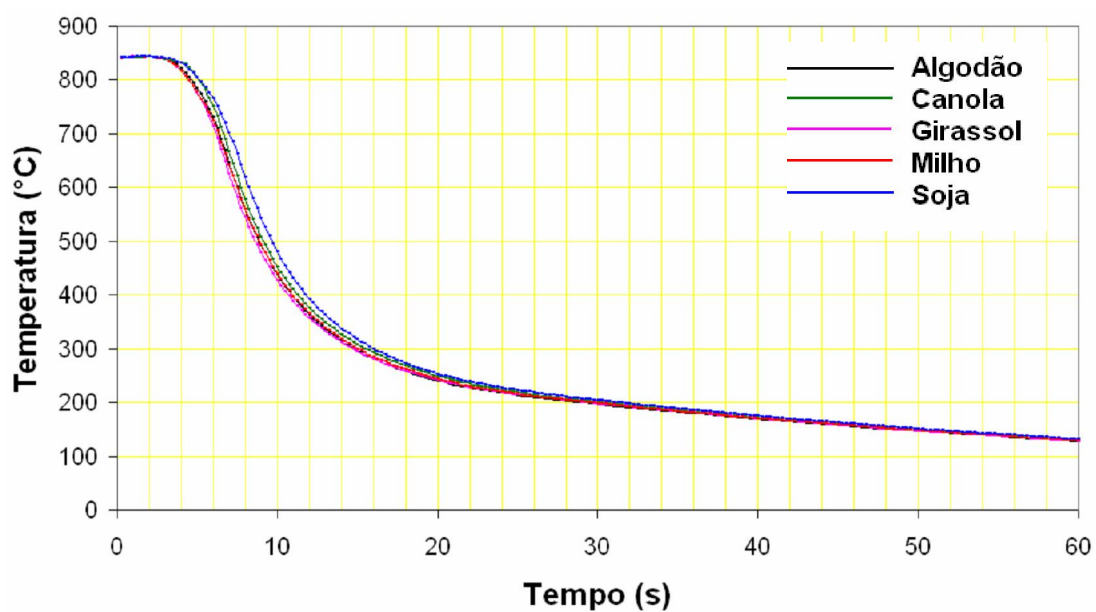


Figura 37 – Curvas de resfriamento, a 40°C, relacionando temperatura por tempo para os óleos vegetais sem oxidação.

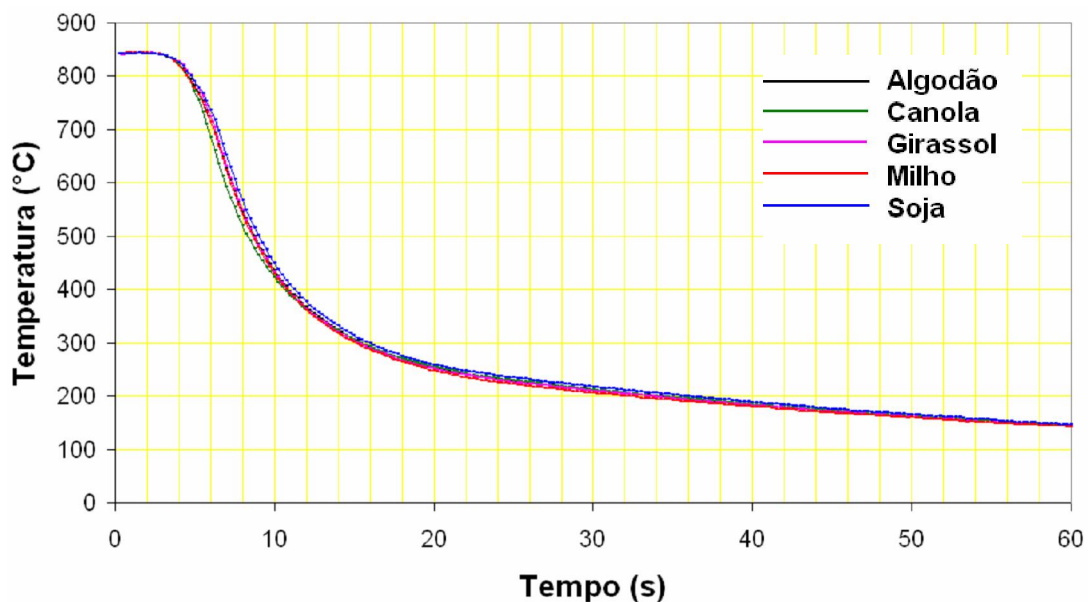


Figura 38 – Curvas de resfriamento, a 60°C, relacionando temperatura por tempo para os óleos vegetais sem oxidação.

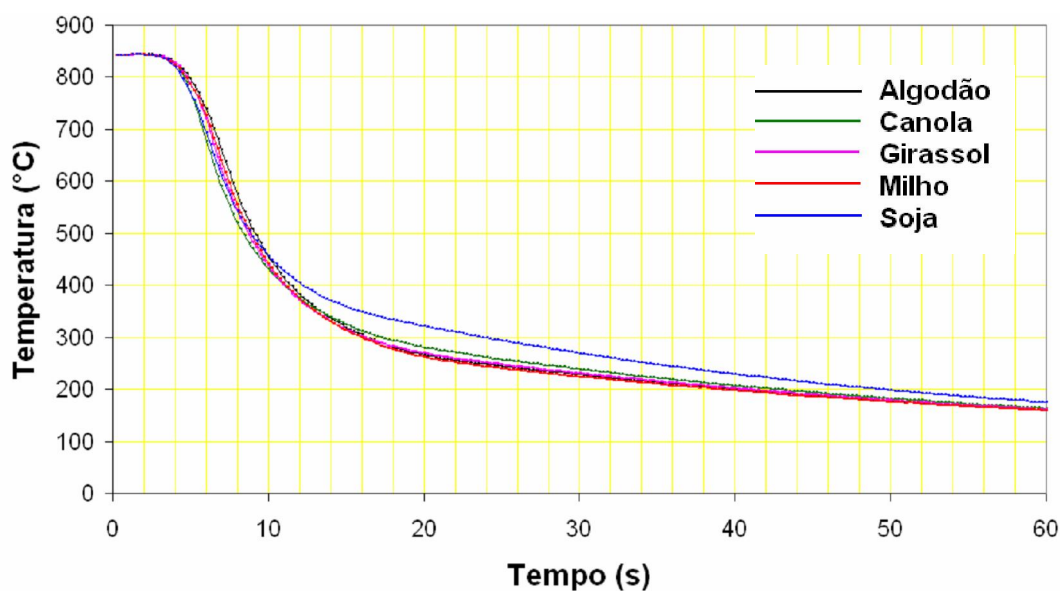


Figura 39 – Curvas de resfriamento, a 80°C, relacionando temperatura por tempo para os óleos vegetais sem oxidação.

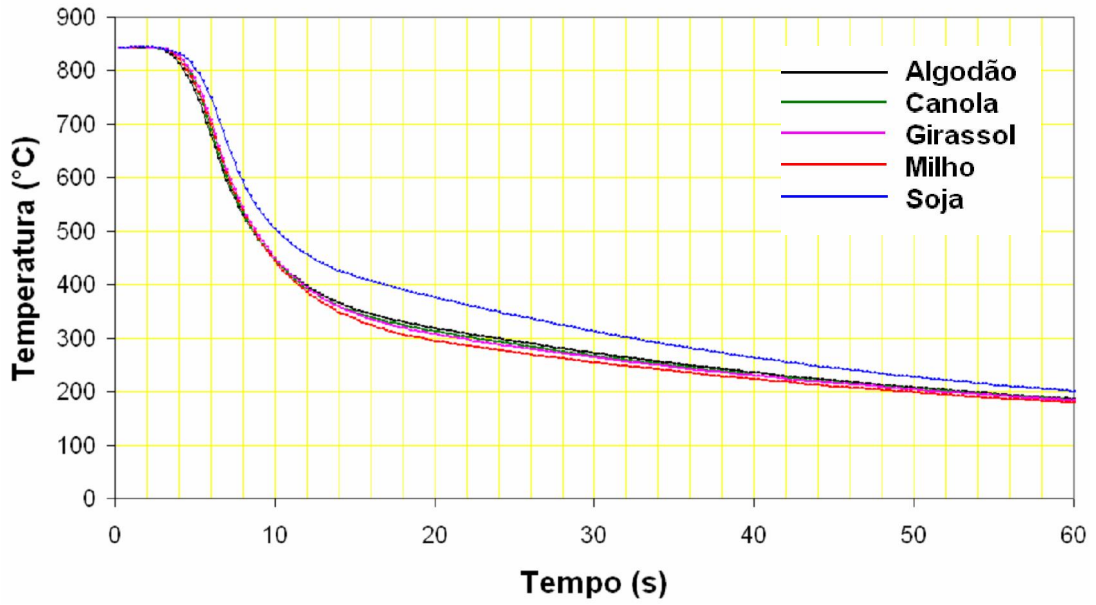


Figura 40 – Curvas de resfriamento, a 100°C, relacionando temperatura por tempo para os óleos vegetais sem oxidação.

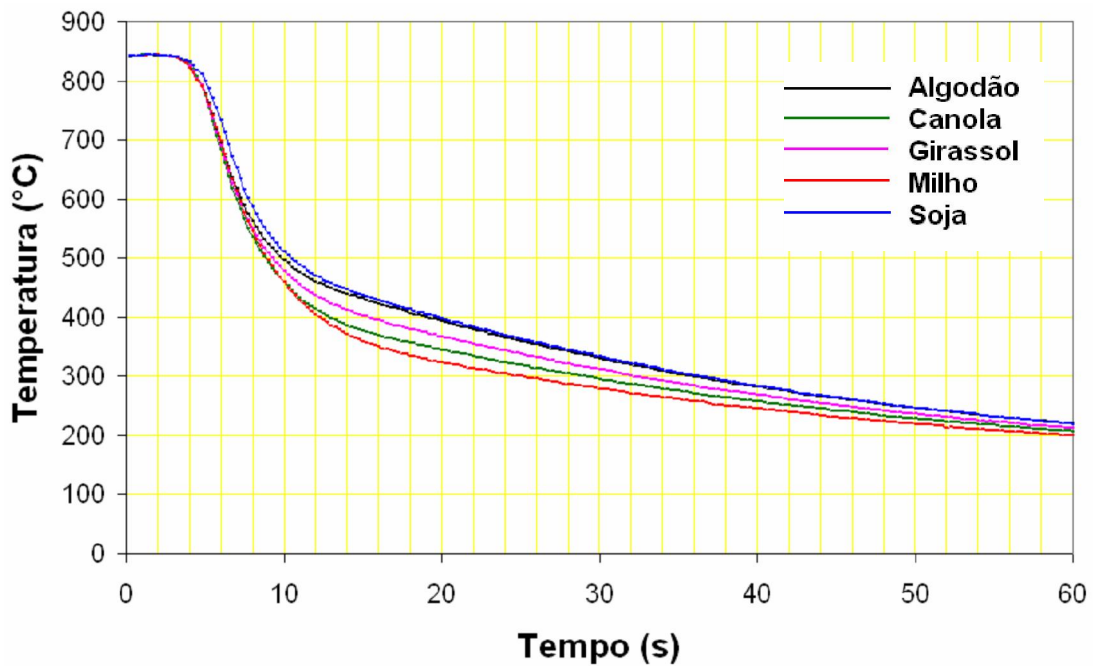


Figura 41 – Curvas de resfriamento, a 120°C, relacionando temperatura por tempo para os óleos vegetais novos e puros.

Como pode ser observado através das Figuras 37 e 38, os óleos estudados, no estado sem oxidação, apresentam um comportamento semelhante no mecanismo de resfriamento para as temperaturas do banho de 40°C e 60°C.

Na Figura 39 e 40, quando a temperatura do banho aumenta para 80°C e 100°C, os óleos continuam apresentando o mesmo comportamento no mecanismo de resfriamento com exceção do óleo de soja, que se torna mais lento. Quando a temperatura de banho é 80°C, o óleo de soja leva aproximadamente 16 segundos para de 850°C até atingir a temperatura de 350°C enquanto os demais óleos necessitam de aproximadamente 13 segundos nessa mesma faixa de temperatura. Já quando a temperatura do banho é de 100°C, o óleo de soja necessita de aproximadamente 24 segundos e os demais óleos de aproximadamente 14 segundos para atingir a temperatura de 350°C.

Aumentando-se ainda mais a temperatura do banho, para 120°C, o comportamento desses óleos se diferenciam muito mais, conforme mostra a Figura 41.

Como pode ser observado através das Figuras 37-41, os óleos começam a apresentar diferenças no mecanismo de resfriamento a partir da temperatura do banho de 80°C. Entretanto, para a têmpera convencional, os fluidos trabalham em temperaturas inferiores a 80°C, onde os diferentes óleos teriam comportamento similares. Já no caso da martêmpera, as temperaturas de banho são mais elevadas, geralmente entre 100°C e 200°C, Canale et al. (1995), faixa essa onde os óleos estudados apresentam comportamento diferentes.

Pode-se verificar que embora haja algumas diferenças nos parâmetros estruturais observados na RMN, Tabela 8 e 9, essas diferenças não influenciaram o comportamento dos óleos no mecanismo de resfriamento a temperaturas inferiores a

80°C, conforme já observado nas Figuras 37 e 38 para os diferentes óleos vegetais estudados. Similar observação também pode ser feita através da Figura 42, que mostra o comportamento no mecanismo de resfriamento para as duas amostras diferentes de óleo de soja.

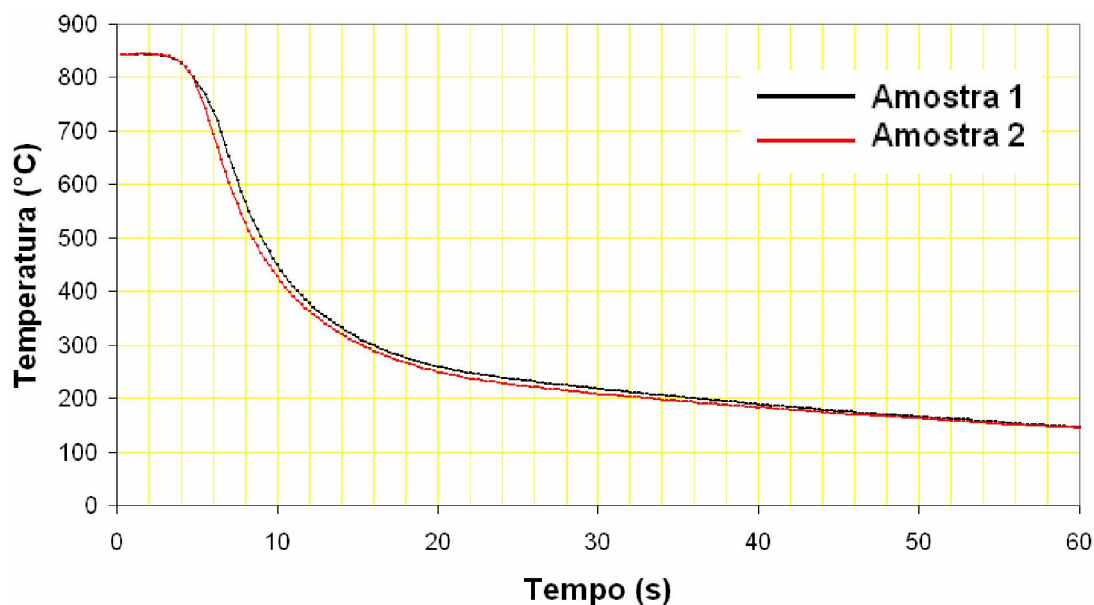


Figura 42 – Curvas de resfriamento, a 60°C, relacionando temperatura por tempo para as amostras 1 e 2 do óleo de soja sem oxidação.

Este comportamento semelhante no mecanismo de resfriamento é devido ao fato de todos os óleos estudados apresentarem uma estrutura formada predominantemente por ésteres de triglicerídio e possuírem viscosidades muito próximas quando novos e puros, como mostrado na Tabela 10.

Embora os comportamentos tenham sido similares, dentre esses óleos, foi selecionado, para estudo, o óleo de soja, no qual foram adicionados anti-oxidantes. Essa escolha se deu em face de ser este o óleo de maior produção no Brasil e o de menor custo entre os selecionados. Além disso, o óleo de soja possui anti-oxidantes

e estabilizadores naturais, de acordo com Wamer (2002), conforme já comentado na revisão bibliográfica. O óleo de soja também apresentou a menor viscosidade entre os óleos estudados, conforme visto na Tabela 10, o que é um bom resultado, devido, a baixa viscosidade facilitar a dissipação de calor através da peça durante o tratamento térmico de têmpera. Entre as duas marcas de óleo de soja inicialmente estudadas, foi selecionada aleatoriamente a Amostra 1, a partir da qual foram feitas as diferentes formulações gerando as amostras Soja puro, Soja 1, Soja 2, Soja 3 e Soja 4, especificadas em materiais e métodos.

5.3 – Curvas de Resfriamento para o Óleo de Soja Novo com Diferentes Concentrações de Anti-oxidantes

Os resultados apresentados neste item estão relacionados ao óleo de soja puro e com diferentes concentrações de anti-oxidantes na condição novo, o que significa anterior ao processo de oxidação (envelhecimento acelerado).

As curvas de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para todas as formulações estudadas, estão mostradas nas Figuras 43-47, para todas as temperaturas de banho.

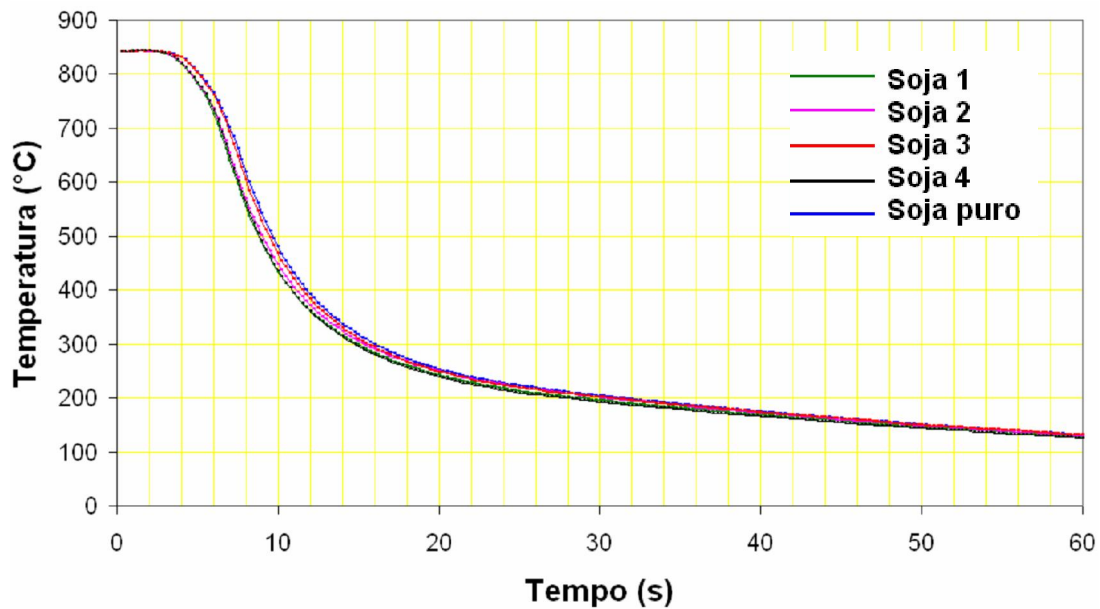


Figura 43 – Curvas de resfriamento, a 40°C, relacionando temperatura por tempo para as diferentes concentrações de anti-oxidantes no óleo de soja, sem oxidação.

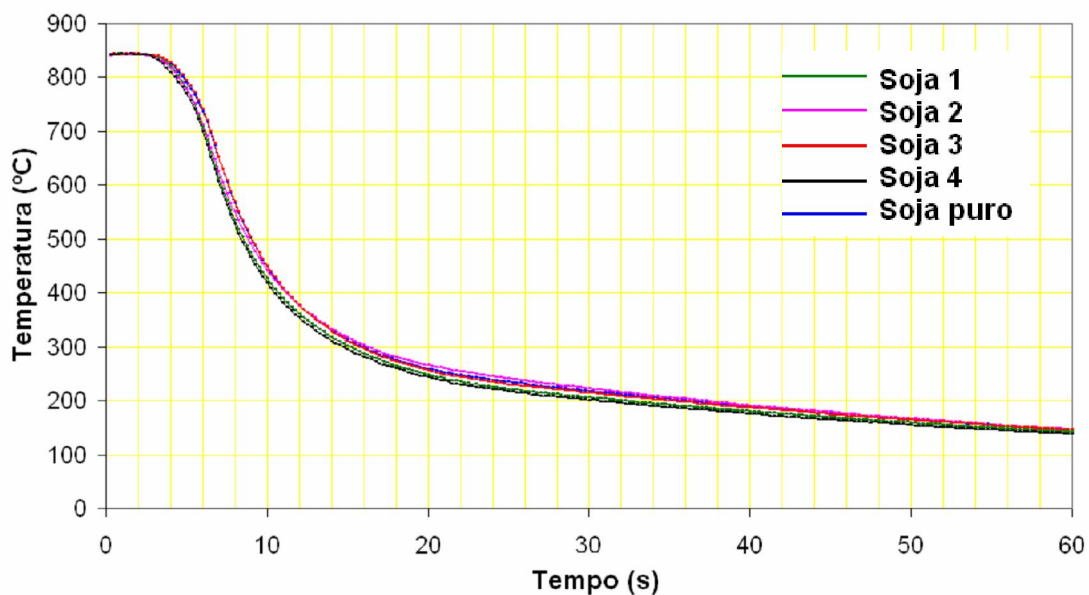


Figura 44 – Curvas de resfriamento, a 60°C, relacionando temperatura por tempo para as diferentes concentrações de anti-oxidantes no óleo de soja, sem oxidação.

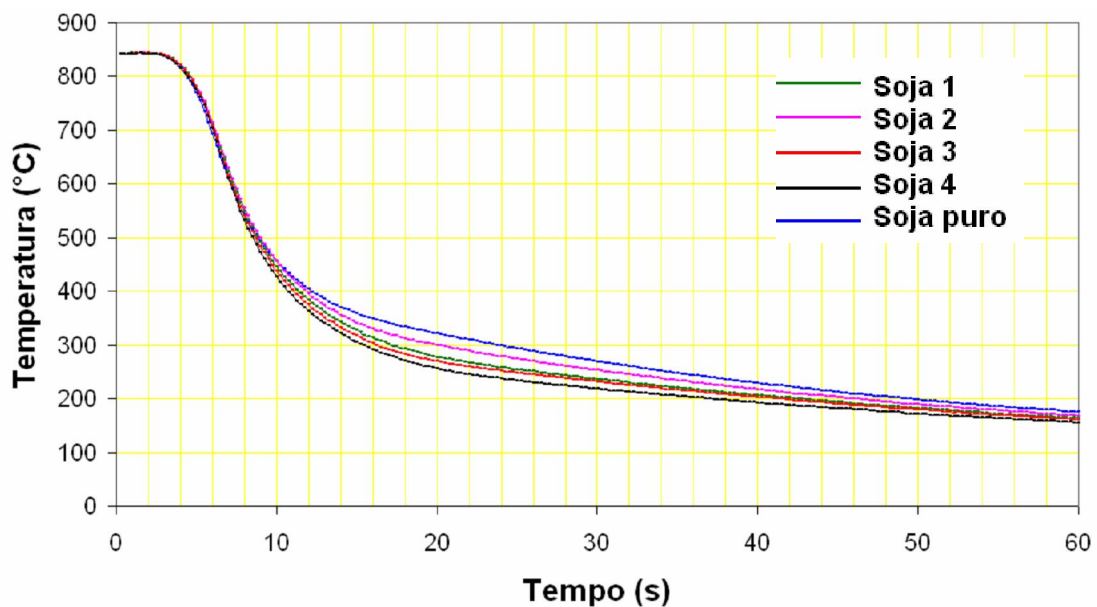


Figura 45 – Curvas de resfriamento, a 80°C, relacionando temperatura por tempo para as diferentes concentrações de anti-oxidantes no óleo de soja, sem oxidação.

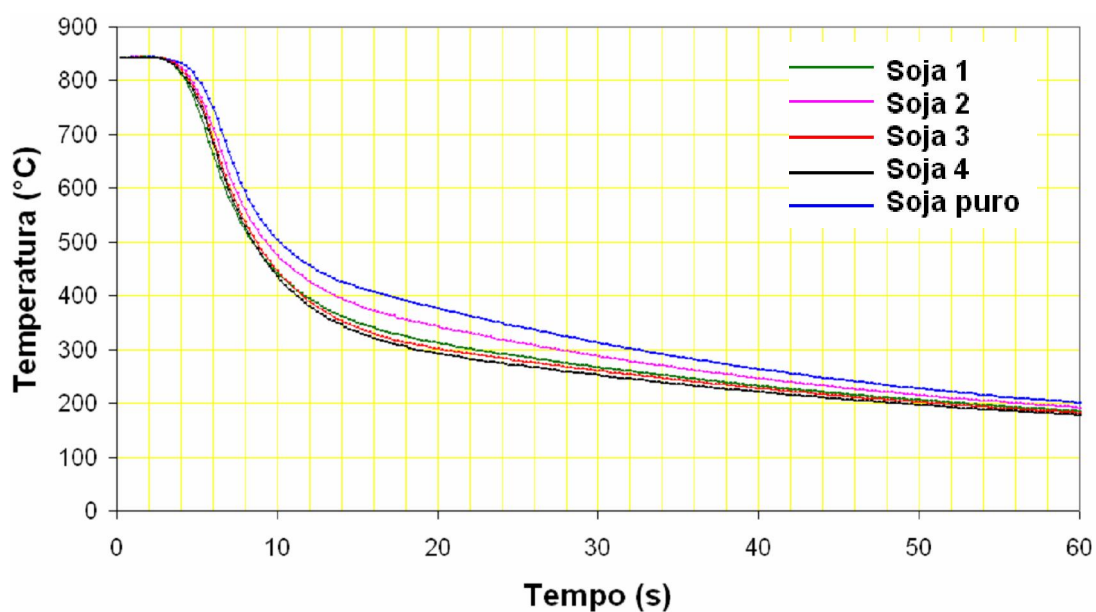


Figura 46 – Curvas de resfriamento, a 100°C, relacionando temperatura por tempo para as diferentes concentrações de anti-oxidantes no óleo de soja, sem oxidação.

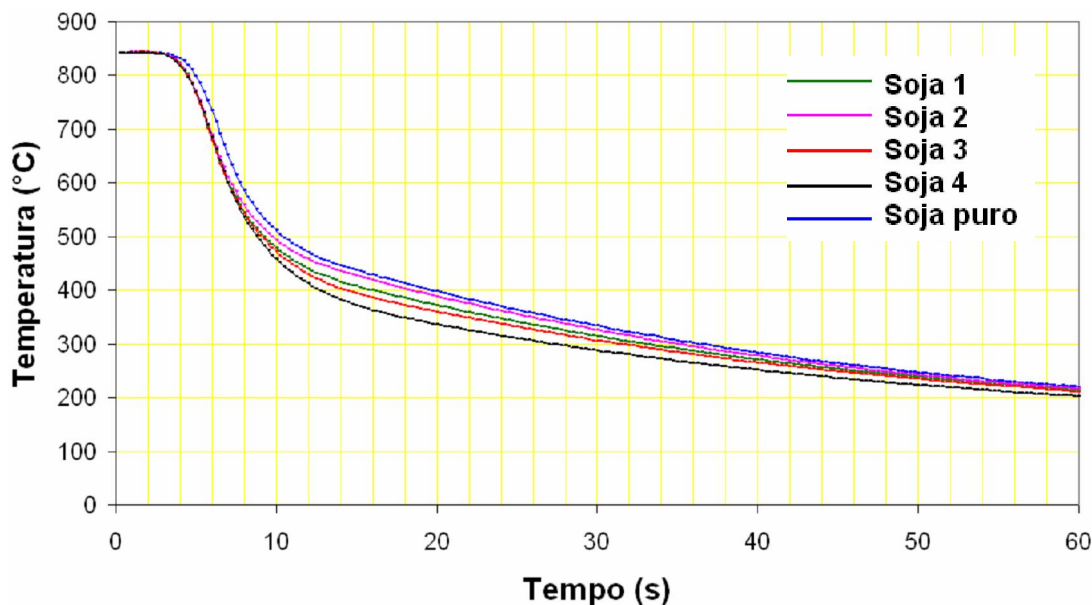


Figura 47 – Curvas de resfriamento, a 120°C, relacionando temperatura por tempo para as diferentes concentrações de anti-oxidantes no óleo de soja, sem oxidação.

O óleo de soja puro e com diferentes concentrações de anti-oxidantes, antes do processo de envelhecimento acelerado e para temperaturas de banho inferiores a 80°C, apresentaram comportamento semelhante aos diferentes óleos vegetais estudados. À similaridade também dos resultados já apresentados em temperaturas de banho superiores, o comportamento das várias formulações estudadas se diferenciam umas das outras, conforme Figuras 45-47, ou seja, a influência das diferentes composições só começa a ser sentida para temperaturas de banho altas, acima de 80°C, o que geralmente não acontece em processos convencionais de têmpera. Assim, os aditivos não mudaram o comportamento em resfriamento do óleo de soja dentro da faixa de temperatura usual de trabalho.

5.4 – Análise Físico-Química do Óleo de Soja Novo com Diferentes Concentrações de Anti-oxidantes

Os dados obtidos através da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para o óleo de soja com diferentes concentrações de anti-oxidantes e para o óleo de soja puro, todos antes do ensaio de envelhecimento acelerado são mostrados na Tabela 12 e 13, para o hidrogênio-1 e para o carbono-13 respectivamente.

Tabela 12 – RMN de H¹ dos óleos de soja com anti-oxidantes.

Óleos Vegetais	Porcentagem de prótons olefínicos	Porcentagem de prótons bis-alílicos-CH ₂	Porcentagem de α-CH ₂ para C=O	Porcentagem de alil-CH ₂	Porcentagem de -CH ₂ em carbonos saturados
Soja puro	9,27	3,77	5,98	10,27	50,38
Soja 1	9,35	3,80	5,95	10,16	51,15
Soja 2	9,47	3,79	5,97	10,13	51,42
Soja 3	9,20	3,72	5,98	10,11	51,27
Soja 4	9,24	3,72	5,98	10,07	51,39

Tabela 13 – RMN de C¹³ dos óleos de soja com anti-oxidantes.

Óleos vegetais	Porcentagem de carbonos olefínicos	Porcentagem de carbonos -CH ₂ saturados	Porcentagem de carbonos bis-alílicos-CH ₂	Porcentagem de ω-2 em carbonos saturados e para os ácidos mono e /7-6 polinsaturados	Porcentagem de carbonos 3-terminal metil
Soja puro	15,57	36,59	8,74	5,31	4,86
Soja 1	16,73	31,77	8,31	5,07	4,52
Soja 2	15,47	35,29	8,56	4,68	4,58
Soja 3	14,06	34,92	9,56	5,23	4,88
Soja 4	15,00	35,24	8,71	4,93	5,05

Também pode-se observar pelos dados das Tabelas 12 e 13, que os óleos de soja com diferentes concentrações de anti-oxidantes possuem diferentes parâmetros estruturais. Mas estas diferenças também não influenciaram o comportamento dos óleos no mecanismo de resfriamento para temperaturas inferiores a 80°C, conforme já observado nas Figuras 43 e 44 e comentado no item anterior.

Conforme já avaliado, alguns parâmetros têm significativo efeito no processo de oxidação, tais como os grupos prótons bis-álílicos e α -CH₂ para C=O. Observando tais grupos na Tabela 12, não é possível prever qual composição tem maior tendência a oxidação, pois os valores são praticamente idênticos. Para o grupo dos prótons bis-álílicos a diferença é de 3,72% para a composição Soja 3 e 4 e de 3,80% para a composição Soja 1. Já para o grupo α -CH₂ para C=O, a diferença foi menor ainda, sendo 5,95% para a composição Soja 1 e de 5,98% para o óleo de soja puro e para as composições 3 e 4.

Mesmo estas amostras de óleo de soja possuindo diferentes concentrações de anti-oxidantes e diferentes parâmetros estruturais, eles apresentaram o mesmo comportamento na curva de resfriamento por possuírem viscosidades muito próximas quando se encontram no estado novo, conforme pode ser comprovado na Tabela 14.

Tabela 14 – Viscosidade do óleo de soja com diferentes concentrações de anti-oxidantes no estado novo.

Óleos vegetais	Viscosidade a 40°C (cSt)	Viscosidade a 100°C (cSt)
Soja puro	31,49	7,51
Soja 1	32,97	7,49
Soja 2	33,15	7,52
Soja 3	33,03	7,47
Soja 4	33,27	7,48

Como nos casos anteriores, dos diferentes tipos de óleos vegetais, quando a temperatura do banho aumenta, as diferenças de composição parecem trazer alguma variação no comportamento do resfriamento, já que as viscosidades permanecem próximas.

Os resultados apresentados nos próximos itens são todos comparativos entre o óleo de soja novo com diferentes concentrações de anti-oxidantes e estes mesmos óleos após o ensaio de envelhecimento acelerado.

5.5 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os dados obtidos através da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do Hidrogênio-1 para as amostras de óleo antes (novo) e depois do ensaio de envelhecimento acelerado, são mostrados na Figura 48.

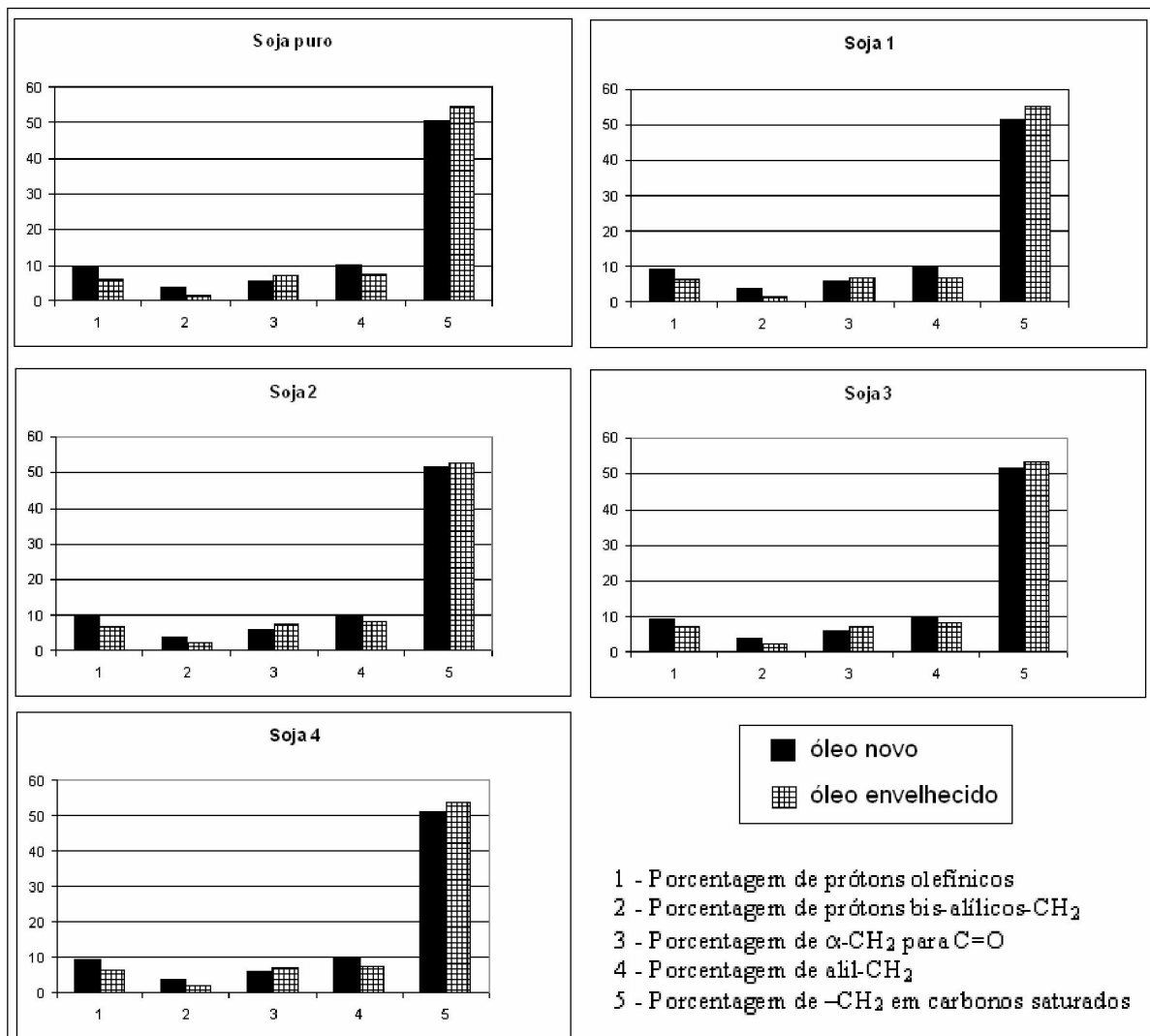


Figura 48 – Análise comparativa dos parâmetros da RMN de H¹, dos óleos antes (novo) e depois do ensaio de envelhecimento acelerado (72 horas).

A Tabela 15 mostra a variação que ocorreu nos parâmetros da RMN de H¹ em cada um dos óleos.

Tabela 15 – Variação dos parâmetros da RMN de H¹.

Parâmetros da RMN de H ¹	Soja puro	Soja 1	Soja 2	Soja 3	Soja 4
Prótons olefínicos (%)	-32,7	-30,2	-28,8	-24,0	-29,9
Prótons bis-aliílicos-CH ₂ (%)	-56,5	-57,9	-41,7	-36,6	-46,2
α-CH ₂ para C=O (%)	20,1	14,8	24,5	19,7	21,6
Alil-CH ₂ (%)	-28,6	-32,6	-19,6	-19,4	-26,8
-CH ₂ em carbonos saturados (%)	8,8	7,9	2,2	3,8	5,0

Através da Figura 48 e da Tabela 14 pode-se observar que o óleo de Soja puro sofreu a maior variação nos parâmetros estruturais de RMN de H^1 , já a mostra de Soja 3 apresentou a menor variação em comparação com as demais amostras.

A Figura 49 mostra os dados obtidos através da RMN do Carbono-13 para as amostras de óleo antes (novo) e depois do ensaio de envelhecimento acelerado.

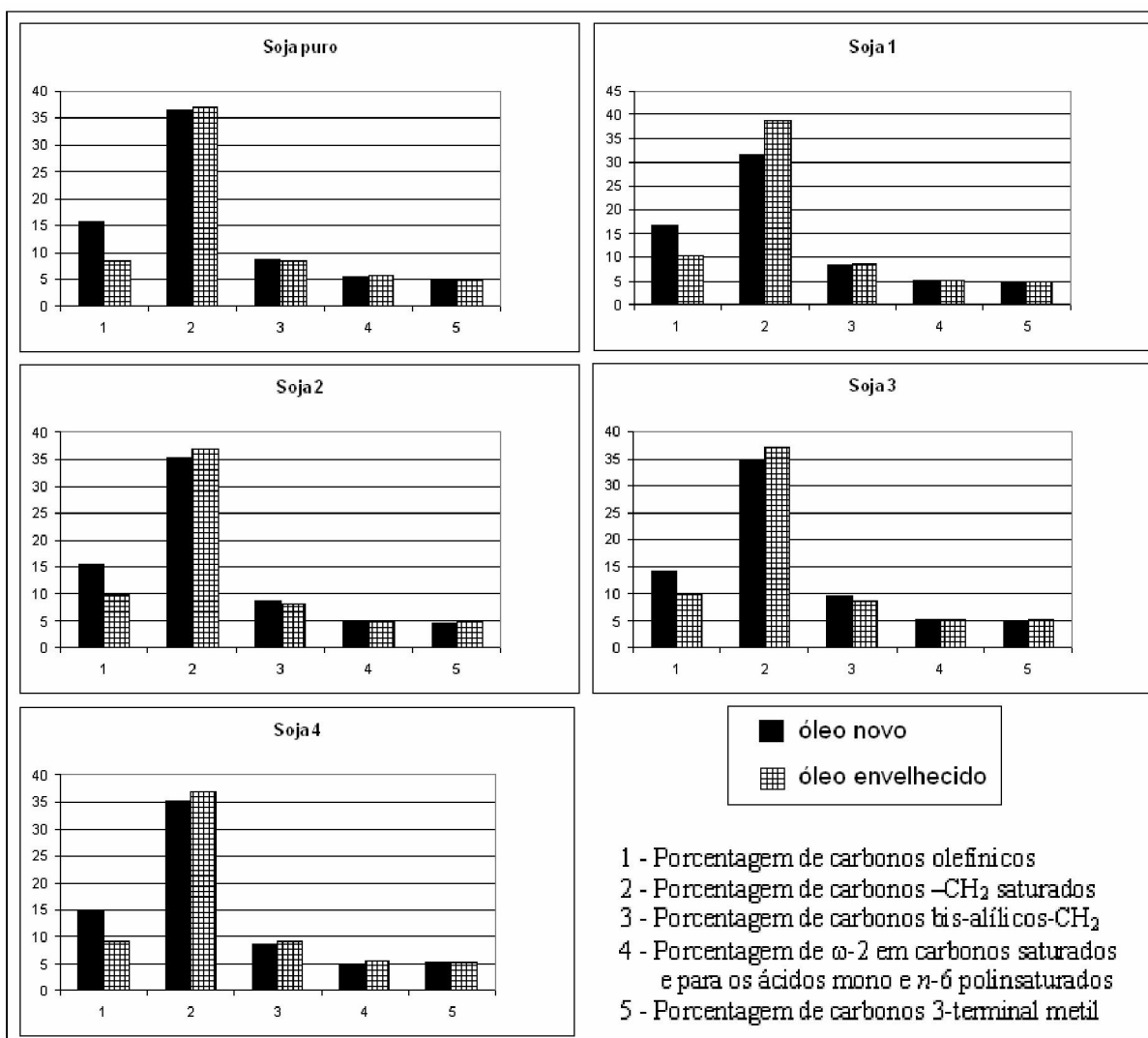


Figura 49 – Análise comparativa dos parâmetros da RMN de C^{13} , dos óleos antes (novo) e depois do ensaio de envelhecimento acelerado (72 horas).

A Tabela 16 mostra a variação que ocorreu nos parâmetros da RMN de C^{13} em cada um dos óleos.

Tabela 16 – Variação dos parâmetros da RMN de C¹³.

Parâmetros da RMN de C ¹³	Soja puro	Soja 1	Soja 2	Soja 3	Soja 4
Carbonos olefínicos (%)	-45,6	-38,0	-36,9	-28,7	-37,8
Carbonos –CH ₂ saturados (%)	1,0	22,1	4,8	6,0	5,1
Carbonos bis-álílicos-CH ₂ (%)	-2,8	3,0	-5,3	-9,9	5,3
ω-2 em carbonos saturados e para os ácidos mono e >6 polinsaturados (%)	7,2	3,0	3,6	-3,6	11,0
Carbonos 3-terminal metil (%)	0,4	10,2	2,8	5,3	2,2

Através da Figura 49 e da Tabela 16 pode-se observar que a amostra Soja 1 sofreu a maior variação nos parâmetros estruturais de RMN de C¹³ em comparação com as demais amostras, e as amostras Soja 2 e Soja 3 apresentaram a menor variação.

5.6 – Número de Acidez

As análises do número de acidez ou número de neutralização, do óleo de soja puro e com diferentes concentrações de anti-oxidantes, foram feitas antes (novo) e depois de envelhecido por 72 horas. A Figura 50 mostra a mudança apresentada no número de acidez para cada uma das composições do óleo de soja.

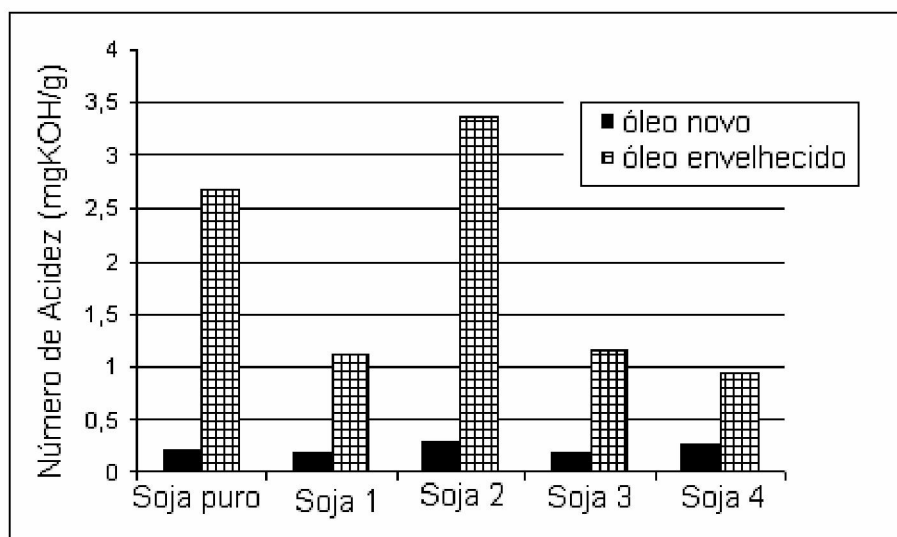


Figura 50 – Análise comparativa do número de acidez, dos óleos antes (novo) e depois do ensaio de envelhecimento acelerado (72 horas).

Observa-se pela Figura 50, que os óleos ensaiados sofreram um aumento bastante significativo no número de acidez. A Tabela 17 mostra a variação que ocorreu em cada um destes óleos.

Tabela 17 – Variação do número de acidez.

Amostra	Soja puro	Soja 1	Soja 2	Soja 3	Soja 4
Varição no número de Acidez (%)	1.235	484	1.062	800	248

Esses resultados corroboram com diversos autores entre eles, Bashford & Mills (1984), Bergen (1991), Totten et al. (1993) e Stofey (1994), que promoveram a oxidação dos óleos através de simulações laboratoriais e também ensaios de campo, relacionando-a com o aumento do número de neutralização (acidez) observado nos óleos oxidados. Segundo os autores, a oxidação é resultado da

reação química entre as moléculas da cadeia dos óleos e o oxigênio, presente na atmosfera, e que pode ser observado nos processos de têmpera.

Segundo Stofey (1994), o número de acidez também é importante por ser uma medida de quebra do óleo e da redução de aditivos. Entretanto, deve-se atentar ao fato de que o número de acidez pode aumentar pela contaminação com outros óleos como fluidos de corte. Um óleo novo pode ser alcalino ou ácido, dependendo do aditivo presente. Neste caso, relata Totten et al. (1993), o valor absoluto do número de acidez sozinho não é indicativo de qualidade. Entretanto, mudanças no número de acidez das condições iniciais para as do óleo em uso, podem ser usadas para indicar o grau de oxidação. Portanto, a acidez é uma indicação de nível de oxidação do óleo, conforme o óleo oxida, ocorre a formação de ácidos orgânicos, aumentando assim a acidez (pH).

De acordo com os dados observados na Figura 50 e na Tabela 17, o óleo de Soja puro e o óleo de Soja 2, sofreram a maior variação no número de acidez, portanto, segundo esse ensaio, eles sofreram um maior grau de oxidação, enquanto, que o óleo Soja 4 apresentou o melhor resultado.

5.7 – Índice de Iodo

Os resultados do índice de iodo para o óleo de soja puro e com diferentes concentrações de anti-oxidantes, estão mostrados na Figura 51.

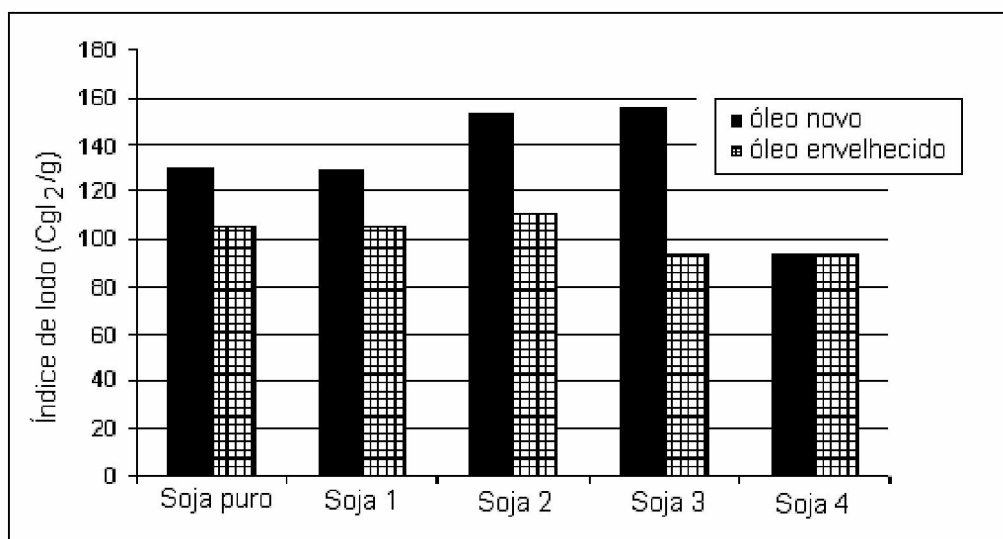


Figura 51 – Análise comparativa do número de iodo, dos óleos antes (novo) e depois do ensaio de envelhecimento acelerado (72 horas).

As amostras estudadas apresentaram uma queda no índice de iodo, a variação que ocorreu em cada uma das amostras pode ser verificada na Tabela 18.

Tabela 18 – Variação no índice de iodo.

Amostra	Soja puro	Soja 1	Soja 2	Soja 3	Soja 4
Variação no índice de iodo (%)	-19	-18	-28	-39	0

As gorduras, com um número grande de ligações duplas, fornecem mais locais para a oxidação, apresentando maior índice de iodo, ou seja, quanto maior o número de insaturações, maior é a quantidade de iodo consumida e maior é a probabilidade da ocorrência de processos oxidativos na molécula do ácido graxo insaturado. Portanto quanto maior for a queda do índice de iodo, maior é a oxidação sofrida pelo óleo, Reda (2004). Através da Tabela 18, pode-se verificar que a

amostra de Soja 3 apresentou a maior queda no índice de iodo, estando portanto mais degradado segundo esse ensaio.

5.8 – Índice de Saponificação

Os resultados do índice de saponificação para as amostras estudadas são mostrados na Figura 52.

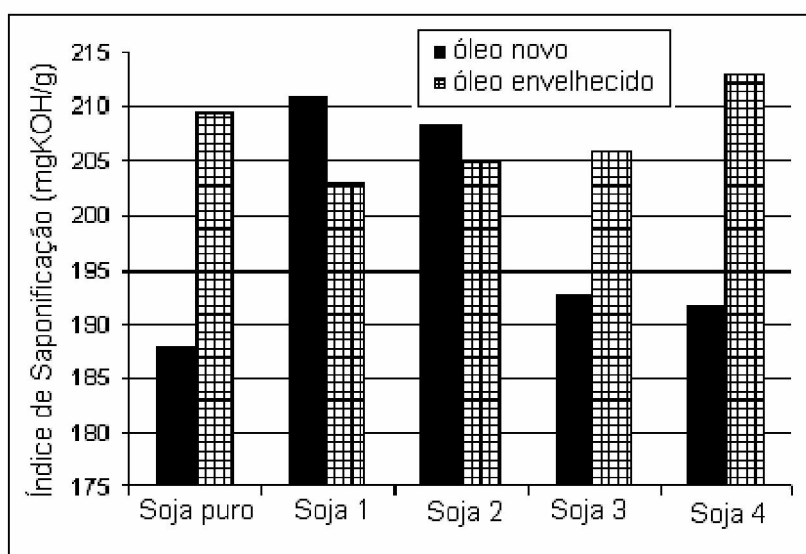


Figura 52 – Análise comparativa do índice de saponificação, dos óleos antes (novo) e depois do ensaio de envelhecimento acelerado (72 horas).

A Tabela 19 apresenta a variação que cada uma das amostras sofreu durante o ensaio de envelhecimento acelerado por 72 horas.

Tabela 19 – Variação no índice de saponificação.

Amostra	Soja puro	Soja 1	Soja 2	Soja 3	Soja 4
Variação no índice de saponificação (%)	11	-4	-2	7	11

O número de saponificação é a medida da presença de ésteres ou componentes gordurosos no óleo. A oxidação do óleo, segundo Boyer & Cary (1988), causa um aumento no número de saponificação. Portanto, óleos com materiais gordurosos, normalmente desenvolvem altos números de saponificação durante o uso. Isto indica que o óleo contém hidrocarbonetos instáveis e insaturados que podem formar borra, polimerizar e coagular, se forem utilizados na têmpera. De acordo com Totten et al. (1993), um aumento no valor de saponificação indica uma maior propensão à formação de borra.

De acordo com os resultados observados na Figura 52 e na Tabela 19, pode-se verificar que o óleo de Soja puro e o óleo de Soja 4 apresentaram o maior aumento no índice de saponificação, estando, portanto mais oxidado segundo esse ensaio.

5.9 – Espectroscopia por Infravermelho (IRS)

Os resultados das análises de infravermelho são mostrados através de espectros. Na Figura 53, tem-se o espectro do óleo de soja com diferentes concentrações de anti-oxidantes. Nota-se que todos eles apresentam grupos funcionais semelhantes, típicos de óleos vegetais, apresentando cadeias parafínicas e ésteres, eles apresentaram espectro semelhante ao dos óleos vegetais novos e puros, conforme já observado.

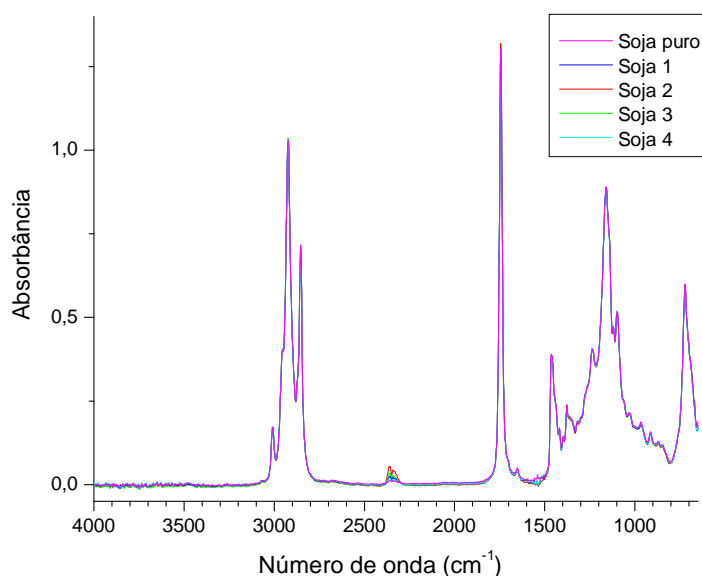


Figura 53 – Espectro de infravermelho do óleo de soja puro.

Assim também como já avaliado, a faixa dos ésteres situa-se entre os valores de 1250 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} . Observa-se também, para o óleo de soja com diferentes concentrações de anti-oxidantes, a presença de um pico de absorbância na faixa de 1700 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} , proveniente da presença de carbonila (C=O, ligação dupla entre carbono e oxigênio), presente na cadeia de óleos vegetais.

Pode-se verificar que a adição de anti-oxidantes não modifica os grupos funcionais, todos eles continuam apresentando as cadeias parafínicas e ésteres.

Na próxima figura será mostrada a variação presente nos óleos antes e depois de envelhecidos. Uma observação importante é o aumento da carbonila, pois conforme já relatado anteriormente, é um indicativo de oxidação dos óleos de têmpera.

A Figura 54 compara os espectros dos óleos de soja puro e com diferentes concentrações de anti-oxidantes, antes (novo) e depois de 72 horas de envelhecimento acelerado.

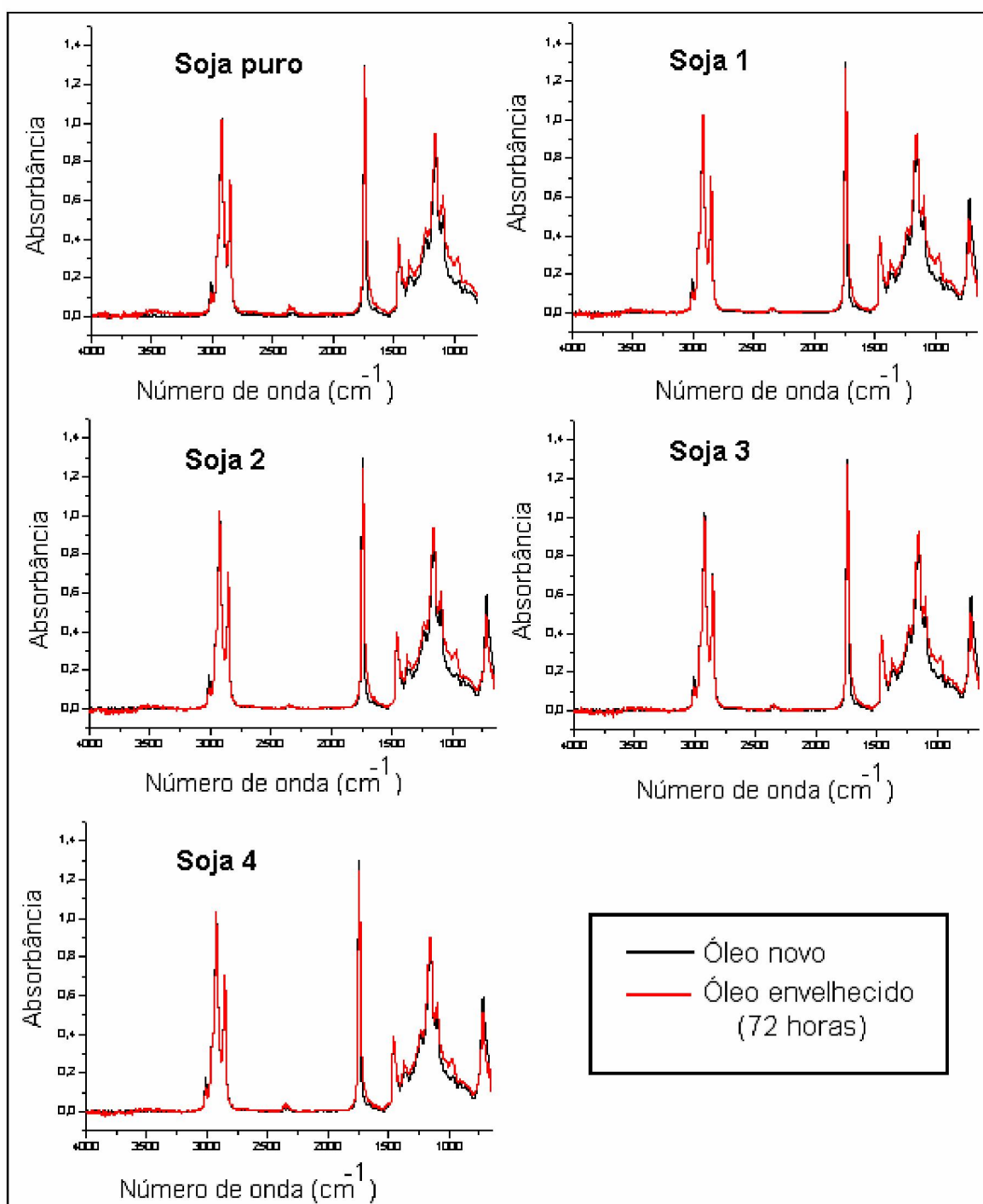


Figura 54 – Espectros de infravermelho, do óleo de soja puro e com diferentes concentrações de anti-oxidantes, antes (novo) e depois de 72 horas de envelhecimento acelerado.

Nota-se na Figura 54 que houve um aumento do composto carbonila após o envelhecimento do óleo durante 72 horas. Os óleos também apresentam um

aumento das bandas presentes entre 806 cm^{-1} a 1540 cm^{-1} . A Tabela 20 apresenta a diferença das áreas no espectro entre as curvas do óleo novo e depois de envelhecido.

Tabela 20 – Diferença da área no espectro de infravermelho.

Amostra	Área da carbonila entre 1550-1860 cm^{-1}	Área das bandas entre 806-1540 cm^{-1}
Soja puro	41,98	172,03
Soja 1	43,11	177,50
Soja 2	42,09	171,28
Soja 3	39,95	168,94
Soja 4	43,14	176,81

Este aumento de área, observado nos compostos dos óleos como verificado através da Figura 54 e confirmado através dos dados da Tabela 20, mostram que todos os óleos foram oxidados durante o envelhecimento. Embora apresentando pequena diferença, a amostra Soja 1 apresentou o pior desempenho neste ensaio.

5.10 – Viscosidade

Os resultados dos ensaios de viscosidade cinemática do óleo de soja puro e com diferentes concentrações de anti-oxidantes, são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21 – Análise da viscosidade durante o ensaio de envelhecimento acelerado.

Viscosidade a 40°C (cSt).

Tempo de envelhecimento (horas)	Soja puro	Soja 1	Soja 2	Soja 3	Soja 4
0	31,49	32,97	33,15	33,03	33,27
36	165,61	93,78	74,11	129,37	111,41
60	387,78	277,64	162,53	202,21	337,24
72	473,13	493,90	262,97	211,53	—

Estes dados são apresentados na Figura 55 para uma melhor visualização.

Esta figura mostra uma análise da viscosidade cinemática, a 40°C, das amostras estudadas durante o período de envelhecimento acelerado (72 horas).

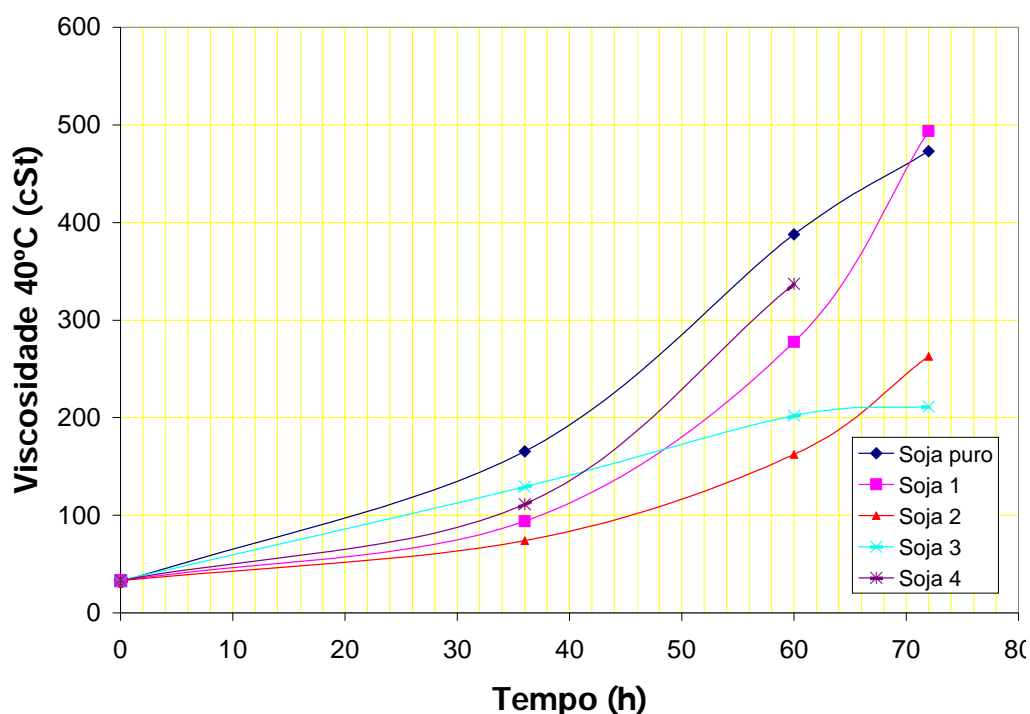


Figura 55 – Variação da viscosidade cinemática em função do tempo para as amostras de óleo envelhecidas (72horas).

Nota-se na Figura 55 que os óleos submetidos ao envelhecimento acelerado durante 72 horas, sofreram mudanças nas suas propriedades físicas (viscosidade) com o decorrer do tempo de envelhecimento.

As amostras estudadas apresentaram um significativo aumento de viscosidade. Segundo diversos autores, entre eles Dicken (1986) e Wachter et al. (1997), os óleos de têmpera se degradam com o tempo causando uma variação da sua viscosidade, ou seja, o aumento dessa viscosidade é um indício de degradação destes óleos.

A viscosidade foi medida somente a 40°C e não mais a 100°C pois, quando um óleo já se encontra em um estado avançado de oxidação, ele continua a se oxidar em uma taxa elevada. Assim, quando se aquece o óleo a 100°C para fazer a medida, ele continua a se degradar, o que tornaria impossível obter uma medida exata da viscosidade naquele tempo de envelhecimento acelerado.

Mudanças em viscosidade de um óleo de têmpera podem indicar oxidação e degradação térmica ou a presença de contaminantes. O aumento rápido da viscosidade pode ser utilizado como um indicador de oxidação, como mostrado no trabalho de Silva et al. (1999).

Através da Figura 55, pode-se observar que as amostras estudadas apresentaram uma mudança significativa após 36 horas de envelhecimento acelerado, indicando que após esse período o óleo encontra-se em severo estado de degradação. Assim, o comportamento à oxidação seria mais bem avaliado se feito no período de 36 horas, a partir do momento onde a degradação se intensifica de forma bastante acelerada.

Neste contexto, amostras de Soja 2 e Soja 1 apresentaram o melhor desempenho, ficando com o pior comportamento o óleo de Soja puro.

Embora seja importante a avaliação após 36 horas, isso não invalida os resultados obtidos após 72 horas de envelhecimento acelerado, pois mesmo em alto estado de degradação é ainda possível verificar que há diferenças entre as diversas formulações estudadas.

5.11 – Envelhecimento Acelerado

As relações das características de resfriamento, apresentadas pelas curvas de resfriamento das amostras estudadas, com o envelhecimento produzido pelo equipamento de envelhecimento acelerado serão mostradas nas próximas figuras.

As Figuras 56-60 apresentam o tempo necessário para que as diferentes composições de óleo de soja estudadas atinjam a temperatura de 350°C no mecanismo de resfriamento, realizado a cada 12 horas de envelhecimento acelerado.

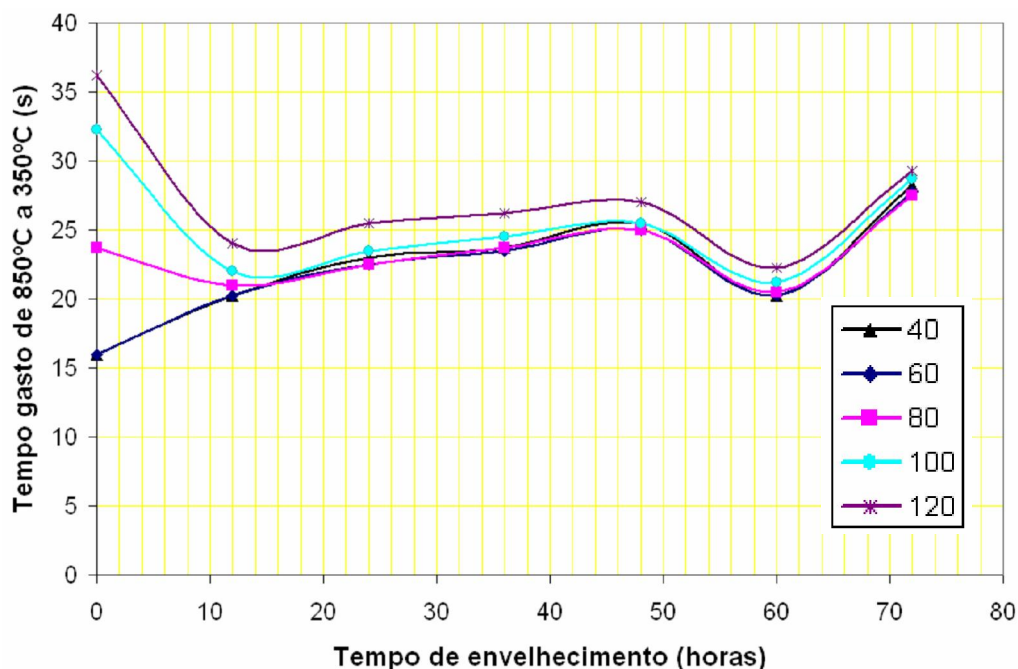


Figura 56 – Relação entre o tempo gasto para que o óleo de Soja puro atinja a temperatura de 350°C no mecanismo de resfriamento em relação ao tempo de envelhecimento acelerado. São apresentadas as curvas para as diferentes temperaturas de banho. (Dados obtidos a partir das curvas apresentadas no Apêndice A)

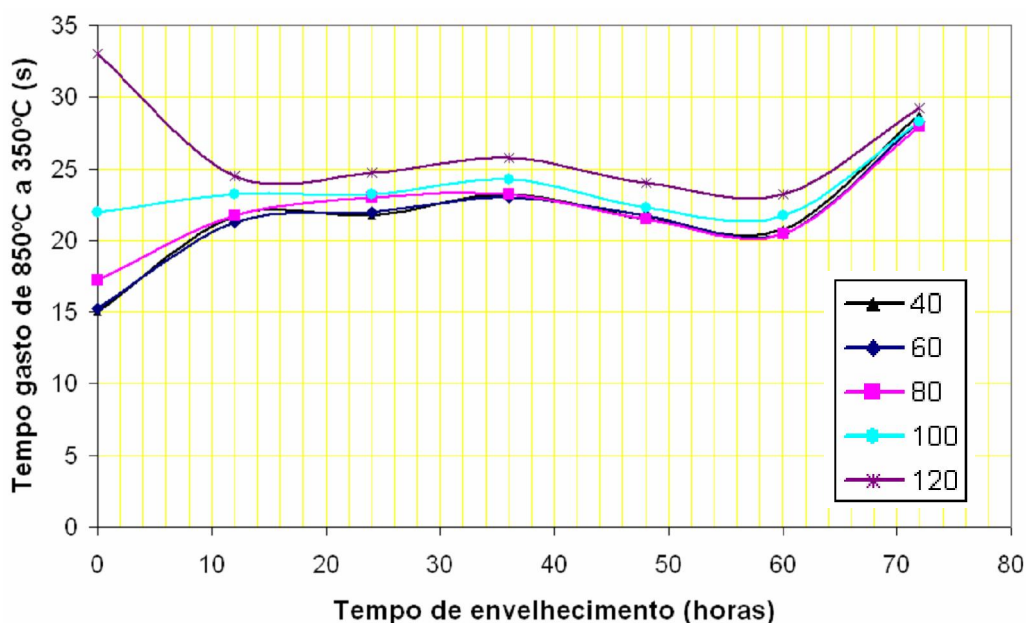


Figura 57 – Relação entre o tempo gasto para que o óleo de Soja 1 atinja a temperatura de 350°C no mecanismo de resfriamento em relação ao tempo de envelhecimento acelerado. São apresentadas as curvas para as diferentes temperaturas de banho. (Dados obtidos a partir das curvas apresentadas no Apêndice B)

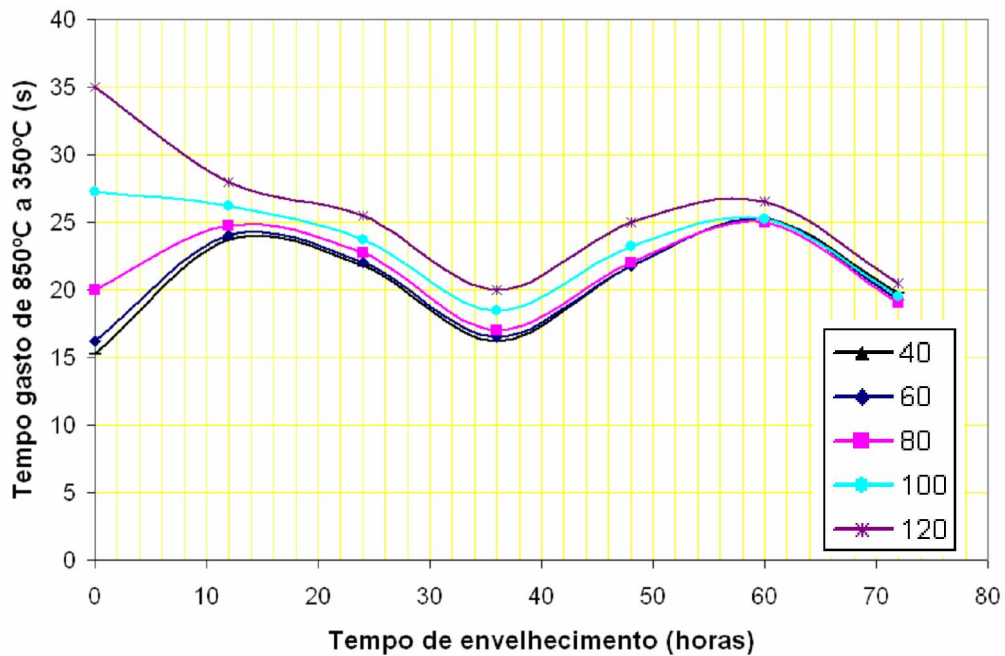


Figura 58 – Relação entre o tempo gasto para que o óleo de Soja 2 atinja a temperatura de 350°C no mecanismo de resfriamento em relação ao tempo de envelhecimento acelerado. São apresentadas as curvas para as diferentes temperaturas de banho. (Dados obtidos a partir das curvas apresentadas no Apêndice C)

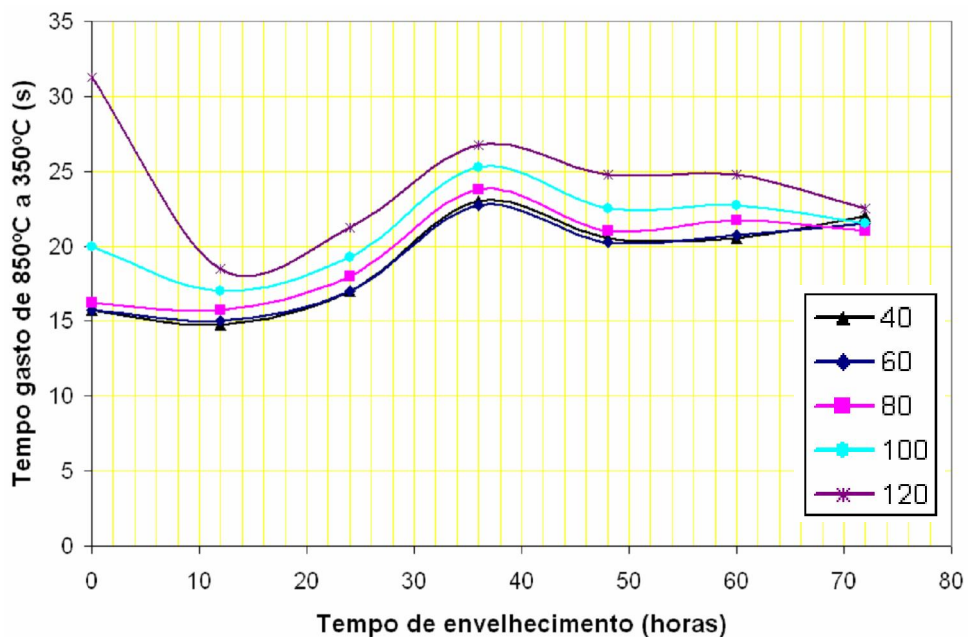


Figura 59 – Relação entre o tempo gasto para que o óleo de Soja 3 atinja a temperatura de 350°C no mecanismo de resfriamento em relação ao tempo de envelhecimento acelerado. São apresentadas as curvas para as diferentes temperaturas de banho. (Dados obtidos a partir das curvas apresentadas no Apêndice D)

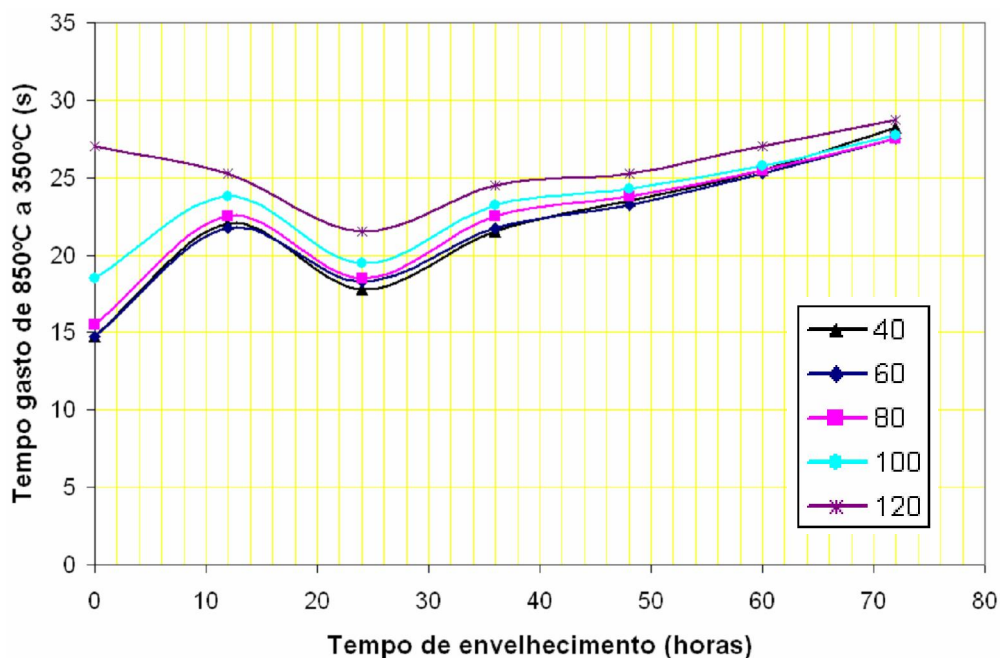


Figura 60 – Relação entre o tempo gasto para que o óleo de Soja 4 atinja a temperatura de 350°C no mecanismo de resfriamento em relação ao tempo de envelhecimento acelerado. São apresentadas as curvas para as diferentes temperaturas de banho. (Dados obtidos a partir das curvas apresentadas no Apêndice E)

Observando as Figuras 56-60 pode-se verificar que as amostras do óleo de Soja puro e Soja 1 apresentaram um comportamento mais linear em relação ao tempo gasto para atingir a temperatura de 350°C. A amostra do óleo Soja 4 apresentou uma pequena variação no início do processo de envelhecimento acelerado, depois apresentou um crescimento linear em relação ao tempo gasto para atingir a temperatura de 350°C. Já as amostras do óleo Soja 2 e Soja 3 apresentaram um comportamento bem variado, não apresentando nenhuma linearidade no tempo gasto para atingir a temperatura de 350°C.

A partir de 12 horas de envelhecimento acelerado as formulações apresentam um comportamento semelhante em todas as temperaturas de banho. Entretanto, antes do envelhecimento, ou seja, 0 horas, elas apresentaram um comportamento diferenciado. Acredita-se que esta diferença esteja relacionada à

molhabilidade de cada uma das amostras, já que a 0 horas todas apresentaram viscosidades semelhantes. Depois de iniciado o processo de envelhecimento acelerado, a viscosidade de cada uma das amostras apresenta uma diferença significativa em relação às outras, neste caso não só a molhabilidade iria influenciar o comportamento durante o mecanismo de resfriamento, mas também o valor da viscosidade.

5.12 – Avaliação do Desempenho do Óleo de Soja Puro e com Diferentes Concentrações de Anti-oxidantes

O estudo da oxidação dos óleos é considerado muito difícil, por não existir um único experimento capaz de dizer com certeza qual deles sofreu maior oxidação. Para verificar a oxidação dos óleos é necessário fazer vários experimentos, mas como nenhum deles é eficaz foi atribuído uma nota de 1 a 5 para cada um dos óleos de acordo com o desempenho em cada ensaio realizado, sendo a nota 5 para o óleo que apresentou melhor desempenho de acordo com os resultados e a nota 1 para o óleo que apresentou o pior desempenho. Estas notas dadas a cada um dos óleos estão apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22 – Nota atribuída ao óleo de soja puro e com diferentes concentrações de anti-oxidantes em cada um dos diferentes ensaios realizados.

	Soja Puro	Soja 1	Soja 2	Soja 3	Soja 4
RMN de H ¹	1	2	4	5	3
RMN de C ¹³	3	1	5	4	2
Número de acidez	1	4	2	3	5
Índice de iodo	3	4	2	1	5
Índice de saponificação	2	5	4	3	2
Espectroscopia por infravermelho	3	1	4	5	2
Viscosidade	1	4	5	2	3
Envelhecimento acelerado	5	5	3	3	4
Total	19	26	29	26	26

Somando a nota dada a cada um dos óleos nos diferentes ensaios realizados para verificar a oxidação sofrida pelo óleo de soja com diferentes concentrações de anti-oxidantes durante o processo de envelhecimento acelerado, pode-se verificar que o óleo Soja 2 apresentou o melhor desempenho somando 29 pontos. Já o óleo de Soja puro apresentou o pior desempenho somando 19 pontos. As demais amostras ficaram empatadas somando 26 pontos.

Como o óleo de Soja 2 apresentou o melhor desempenho no geral, pode-se sugerir o óleo de soja com 1% do aditivo antioxidante Irganox L 109, como o principal candidato para uso como fluido de resfriamento.

6 – Conclusões

Os óleos vegetais apresentaram nas características de resfriamento, boa estabilidade à variação de temperatura do banho, podendo ser utilizado no processo convencional de têmpera.

Embora não exista um único parâmetro que seja capaz de avaliar o grau de oxidação do óleo, existe um conjunto de ensaios que podem ser realizados, que permitem verificar no geral as melhores formulações.

O tempo de ensaio para envelhecimento acelerado deverá atingir 36 horas, pois a partir daí a degradação se processa de maneira acelerada. Assim se deseja avaliar a eficácia dos aditivos, deverá ser utilizado 36 horas como tempo máximo.

Analisando vários destes ensaios para o óleo de soja puro e com diferentes concentrações de aditivos anti-oxidantes, antes e após o processo de oxidação, pode-se concluir que entre as formulações estudadas, a amostra que contem 1% do aditivo anti-oxidante Irganox L 109, apresentou o melhor resultado e, por isso, pode ser sugerido como um bom aditivo para ser utilizado nas formulações a base de óleo de soja.

7 – Sugestões para Trabalhos Futuros

Para pesquisas futuras sugere-se os seguintes itens:

- Realizar novos estudos para tempo máximo de ensaio de 36 horas.
- Estudar o ângulo de molhabilidade dos diferentes óleos vegetais e diferentes formulações, em várias temperaturas de banho, durante o processo de envelhecimento acelerado.
- Verificar o desempenho de outros aditivos anti-oxidantes disponíveis no mercado.
- Analisar se o efeito de um mesmo aditivo anti-oxidante é semelhante em diferentes óleos vegetais.

8 – Referências Bibliográficas

ABNT NBR 10441 – 10/02. Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica.

ABNT NBR 14248 – 05/04. Produtos de petróleo - Determinação do número de acidez e de basicidade - Método do indicador.

ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z.; LIU, Z. S.; PEREZ, J. M.; Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. Thermochemica Acta, n.364, p.87-97, 2000.

ARAÚJO, J. M. A.; Química de Alimentos: teoria e prática. 2.ed. Viçosa: UFV, v.1, 416p, 1999.

ASTM D 94 – 02. Standard Test Methods for Saponification Number of Petroleum Products.

AZEREDO, H. M. C.; FARIA, J. A. F.; SILVA, M. A. A. P.; Minimization of peroxide formation rate in soybean oil by antioxidant combinations. Food Research International 37, p.689-694, 2004.

BARROS, A. M. C. Disponível em:

<http://www.socil.com.br/coelhos/salatecnica_antioxidantes>. Acesso em: 15 fev. 2007.

BASHFORD, A.; MILLS, A. J.; The development of improved additives for quenching oils using laboratory simulations. Heat Treatment of Metals, v.11, n.1, p.9-14, 1984.

BERGEN, R. T. Von; The control and monitoring of polymer quenchant systems. Heat Treatment of Metals, n.2, p.37-42, 1991.

BODIN, J.; SEGERBERG, S.; Measurement and evaluation of the power of quenching media for hardening. Heat Treatment of Metals, v.20, n.1, p.15-23, 1993.

BOYER, H. E.; CARY, P. R.; Quenching and control of distortion, ASM International, 1988.

CALLISTER, W. D. J.; Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução. 5ª edição, 2002.

CANALE, L. C. F.; CANALE, A. C.; CRNKOVIC, O. R.; Heat treatment technology. Abril, 1995.

CANALE, L. C. F.; Estudos de sistemas laboratoriais de agitação para fluidos de têmpera. Tese apresentada como parte dos requisitos para o concurso de Livre Docência do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da Escola de Engenharia de São Carlos da USP, p.63, 1999.

CANALE, L. C. F.; FERNANDES, M. F.; AGUSTINHO, S. C. M.; TOTTEN, G. E.; FARAH, A. F.; Oxidation of vegetable oils and its impact on quenching performance. International Journal Materials and Product Technology, v.24, p.101-124, 2005.

Ciba Specialty Chemicals (1999). Data Notes, Issue No. 12.

CHASAN, D. E.; Oxidative stabilization of natural oils. Technical Development Manager Additives For Lubricants, Ciba Additives, Ardsley, NY, 1994.

CHIAVERINI, V.; Tratamentos térmicos das ligas ferrosas. São Paulo, 1985.

CHIEN, J. Y.; The dirt on environmentally friendly fluids. Hydraulic & Pneumatics, v.49, n.5, p.46-48, May, 1996.

DICKEN, T. W.; Médium quenching oils: an overview. Heat Treatment of Metals, v.13, p.6-8, 1986.

DOMINGUES, R. F.; BIDOIA, E. D. Avaliação da biodegradação e do descarte de óleo lubrificante automotivo. Disponível em:

www.biologico.sp.gov.br/biologico/v68_supl_raib/318.PDF. Acesso em: 3 mar. 2007.

DWECK, J.; SAMPAIO, C. M. S.; Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.75, p.385-391, 2004.

EICHENBERGER, H. F.; Biodegradable hydraulic lubricant – An overview of current developments in central Europe. SAE Technical Paper Series, Paper Number 941759, 1991.

FARAH, A. F.; Caracterização de óleos vegetais como alternativa para meios de resfriamento utilizados no tratamento térmico de têmpera. Dissertação (Doutorado) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

FARIA, E. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI F., N. R.; Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA, Ecl. Quím, São Paulo, v. 27, p.111-119, 2002.

FARMACOPÉIA Brasileira; 3ª Edição. Atheneu Editora São Paulo Ltda, 1977.

GATTO, V. J.; MOEHLE, W. E.; COBB, T. W.; SCHNELLER, E. R.; Oxidation fundamentals and its application to turbine oil testing. Journal of ASTM International, v.3, n.4, Paper ID JAI13498, April, 2006.

GIESE, J.; Fats, Oils, and Fat Replacers. Food Technology – Especial Repot, v.50, n.4, p.78-83, April, 1996.

GLANCY, J. L.; KNOWLTON, S.; BENSON, E. R.; Development of a high oieic soybean oil-based hydraulic fluid. SAE Technical Paper Series, Paper Number 981999, September, 1998.

GRUPO PRESIDENTE. Disponível em:

<<http://www.grupopresidente.com.br/fiqueesperto.htm>>. Acesso em: 31 mai. 2007.

GRUPP, V. H.; Biologisch abbaubare schmierstoffe: Eine kritische durchsicht der literatur und betreibserfahrungen. VGB Kraftwerkstechnik, v.77, n.1, p.56-60, 1997.

HELLÍN, L. C.; CLAUSELL, M. P. R.; Incidencia de la fritura en la Composición de la fracción lipídica de diversos aperitivos de consumo generalizado en nuestro Pais, Anal. Bromatol., v.36, n.1, p.5-31, 1984.

HENRY, J. A.; Composition and toxicity of petroleum products and their additives. Human & Experimental Toxicology, 17, p.111-123, 1998.

HONARY, L.; BOECKENSTEDT, R.; Making a case for soy-based lubricants. Lubrication Engineering, v.54, n.7, p.18-20, 1998.

HYDRICK, J. H.; Synthetic vs. vegetable. Lubr. World, p.25-26, May, 1995.

IGWE, I. O.; The effects of temperature on the viscosity of vegetable oils in solution. Industrial Crops and Products, n.19, p.185-190, 2004.

JONES, N.; Managing used oil. Lubes 'n' Greases, v.2, n.6, p.20-21, 1996.

KEMPERMANN, C.; MURRENHOF, H.; Reduction of water content in biodegradable and other hydraulic fluids. SAE Technical Paper Series, Paper Number 981497, April, 1998.

KOWALSKI, B. Evaluation of the Stability of Some Antioxidants for Fat-Based Foods, Thermochimica Acta, Warsaw, v.177, p. 9-14, may, 1990.

LEMAR, R. L.; Effects of thermal degradation on the lubrication properties of fluids. American Society of Lubrication Engineers, Preprint Number 67AM 7B-2, 1967.

LOURY, M.; Possible mechanisms of autoxidative rancidity, Lipids, v.7, n.10, p. 671-675, October, 1972.

MANG, T.; Environmentally friendly biodegradable lube base oils – Technical and environmental trends in the European market. Advances in Production and Applications of Lube Base Stocks. Proceedings of International Symposium, p.66-80, 1994.

MANNINA, L.; SOBOLEV, A. P.; SEGRE, A.; Olive oil as seen by NMR and chemometrics, Spectroscopy Europe, mar, 2003.

Measuring rancidity in fats and oils. N.PAL – Analytical Laboratories. Disponível em: <<http://www.ralstonanalytical.com/%5CFileUploads%5CInformation%5CQuality%20of%20Fats%20and%20Oils%2002.pdf>>. Acesso em: 20 jun. 2007.

MORETTO, E.; FETT, R.; Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos. São Paulo: Varela, 150p, 1998.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L. V. et al.; Introdução à Ciência de Alimentos. 1ª ed., Florianópolis: Editora UFsc, v.1, 255p, 2002.

MUSTOKOFF, M. M.; BAYLINSON, J. E.; No case is too small. Hydraulics & Pneumatics, p.35-37, February, 1995.

OHKAWA, S. et al.; Oxidation and corrosion characteristics of vegetable-base biodegradable hydraulic oils. SAE Technical Paper Series, Paper Number 951038, 1995.

REDA, S. Y.; Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B.; Óleos e gorduras: aplicações e implicações. Revista Analytica, n.27, p.60-67, Março, 2007.

REMMELMANN, A.; MURRENHOF, H.; Environmentally acceptable hydraulic pressure media – New changes for mobile hydraulics. SAE Technical Paper Series, Paper Number 981515, April, 1998.

RIBEIRO, A.; SAPPAC, S.; Curva TTT. Disponível em: <http://www.infomet.com.br/por_dentro_curvattt.php>. Acesso em: 20 jun. 2007.

ROSE, B.; HONARY, L.; A report on the field test performance of a soybean-based hydraulic oil. SAE Technical Paper Series, Paper Number 982005, September, 1998.

SANTOS, J. C.; SANTOS, I. M. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; PORTO, S. L.; TRINDADE, M. F. S.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; FERNANDES Jr., V. J.; ARAÚJO, A. S.; Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.75, p.419-428, 2004.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M; FERREIRA, M. A.; Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. Química Nova, v.22, n.1, São Paulo, jan. /fev., 1999.

SOUZA, A. G.; SANTOS, J. C. O., CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; PRASAD, S.; A Thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.21, n.2, p.265-273, April – June, 2004.

STOFLEY, W. D.; Oil analysis – A guide to choosing the proper recycling method for quench fluids. Proceedings of International Heat Treating Conference: Equipment and Processes, p.323-326, April, 1994.

Tenox – Food-grade antioxidants for refined vegetable oils (2001). Disponível em: <http://eastman.com/Online_Publications/ZG248/index.htm>. Acesso em: 28 nov. 2005.

TENSI, H. M.; STICH, A.; Characterization of polymer quenchants. Heat Treating, vol.25, n.5, p.25-29, May, 1993.

TENSI, H. M.; STICH, A.; TOTTEN, G. E.; Fundamentals of quenching. Metal Heat Treating, p.20-28, Mar./Apr., 1995.

TOTTEN, G. E.; BATES, C. E.; CLINTON, N. A.; Handbook of quenchants and quenching technology, ASM International, 1993.

TOTTEN, G. E.; WEBSTER, G. M.; ULISSES, C.; Chemistry of quenching, In: 49º Congresso Internacional de Tecnologia Metalurgica e de MAteriais, São Paulo, Anais, p.242-253, 1994.

TOTTEN, G. E.; KLING, G. H.; REICHEL, J.; Biodegradable hydraulic fluids: A review. The sixth Scandanavian international conference on fluid power, Finlande, p.93-112, 1999.

TOTTEN, G. E.; WESTBROOK, S. R.; SHAH, R. J.; Fuels and lubricants handbook: Technology, properties, performance, and testing. ASTM International, 2003.

TUMBRICK, M. B.; Fluid care as a tool to improve the life time of biodegradable fluids in mobile hydraulic vehicles. SAE Technical Paper Series, Paper Number 981499, April, 1998.

WACHTER, D. A., TOTTEN, G. E., WEBSTER, G. M.; Quenching fundamentals: maintaining quench oils. Advanced Materials & Processes, v.2, p.48-50, 1997.

WAMER, K.; Soybean oil products: Composition, quallity and stability, PBI Bulletin, Issue 1, 2002.

Wikipédia, a enciclopédia livre. Disponível em:<<http://pt.wikipedia.org/wiki/Benzeno>>. Acesso em: 20 jun. 2007.

WILKINSON, J.; Biodegradable oils – Design, performance, environmental benefits and applicability. SAE Technical Paper Series, Paper Number 941077, 1994.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Curvas de resfriamento para o óleo de Soja puro, utilizadas para construir a Figura 56.

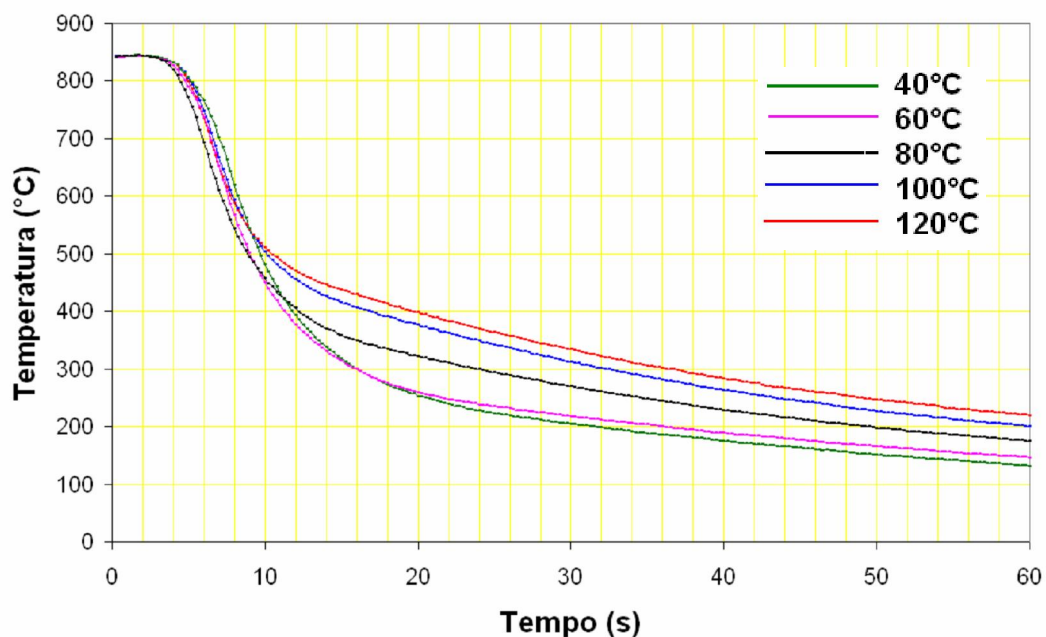


Figura A.1 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja puro no estado novo, nas diversas temperaturas do banho.

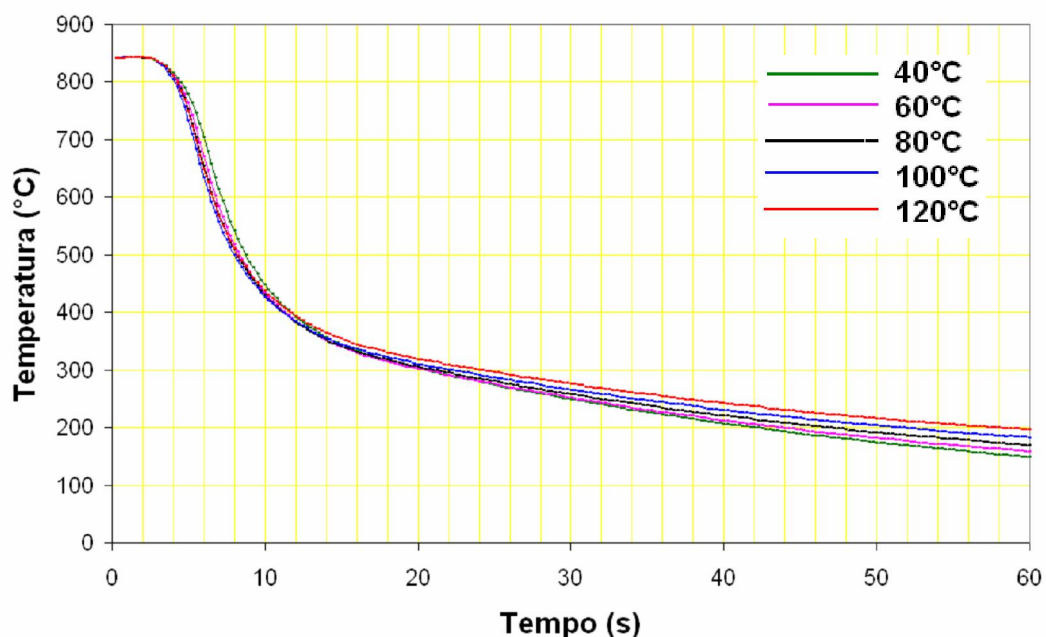


Figura A.2 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja puro após 12 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

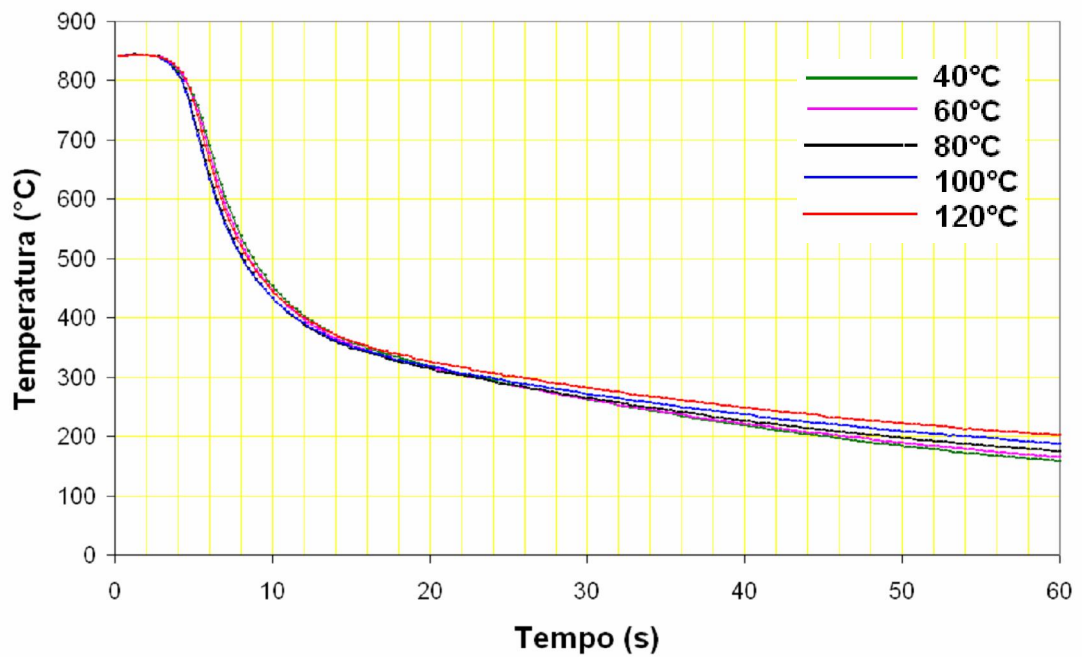


Figura A.3 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja puro após 24 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

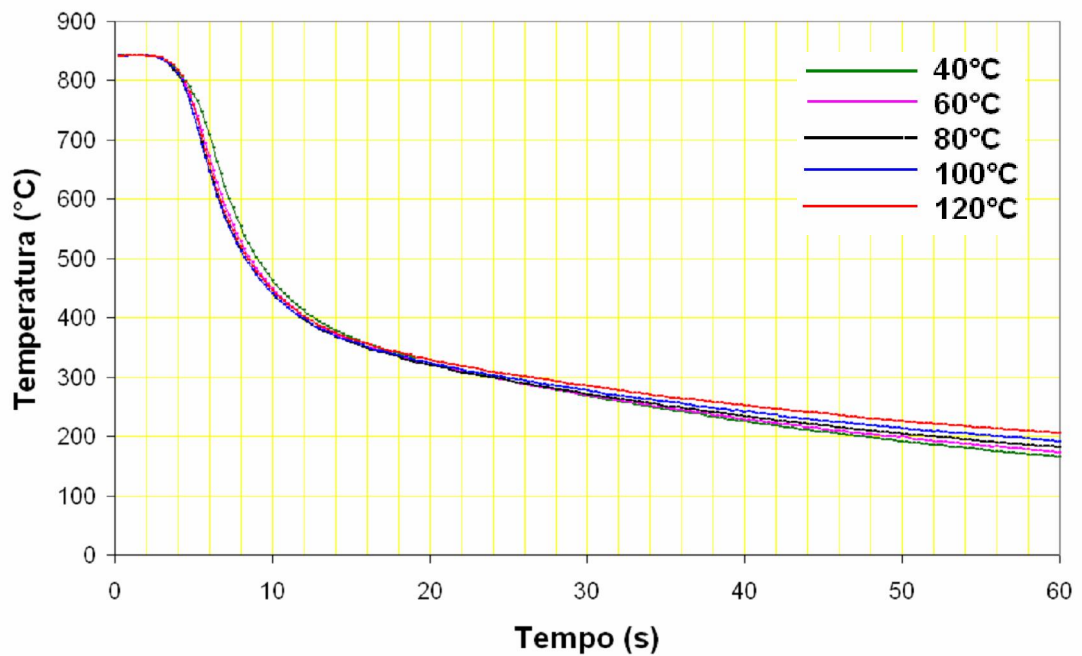


Figura A.4 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja puro após 36 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

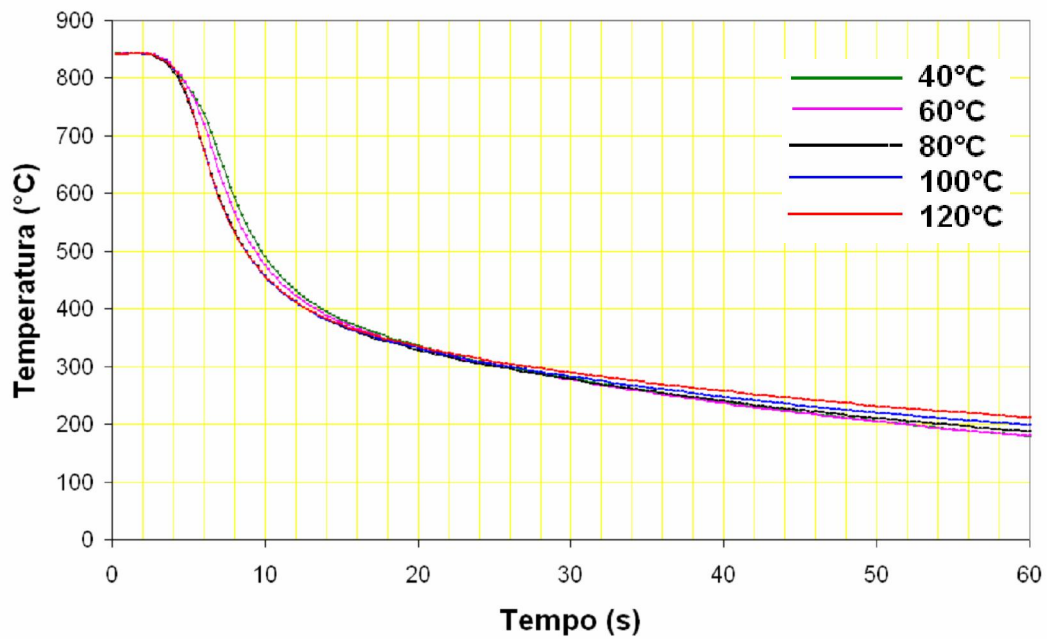


Figura A.5 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja puro após 48 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

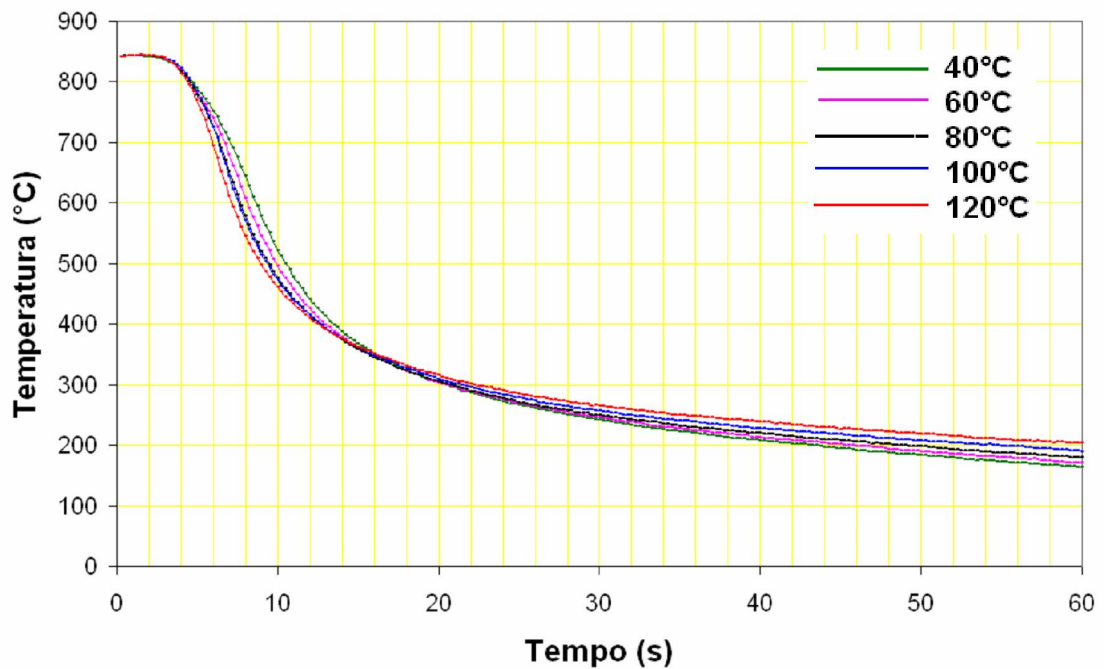


Figura A.6 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja puro após 60 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

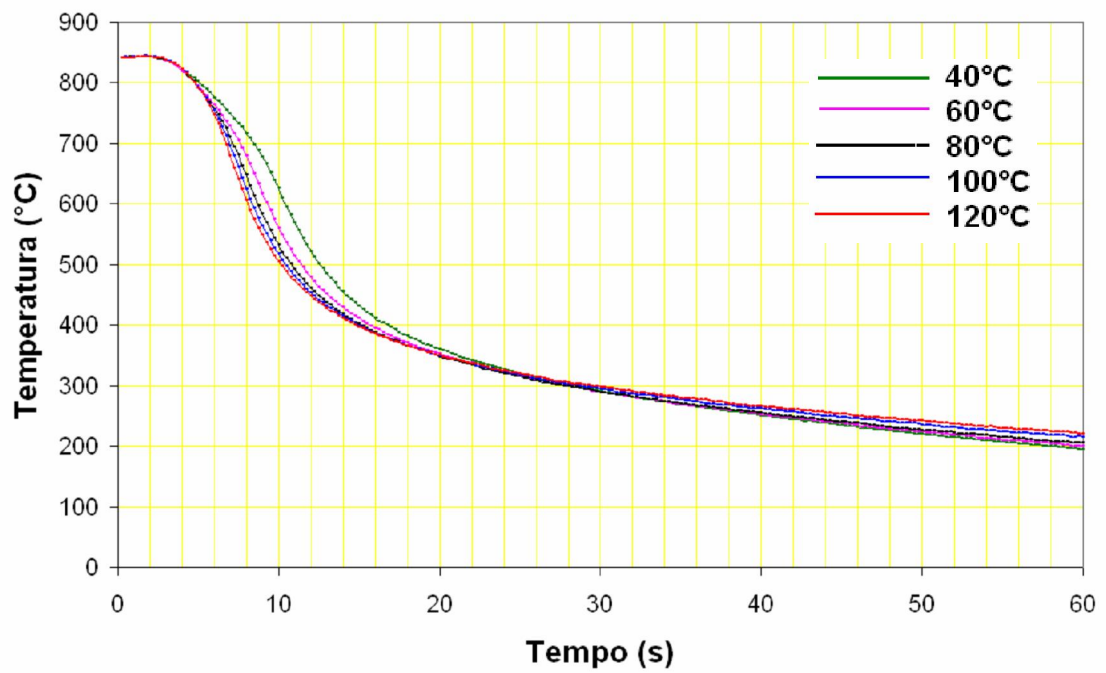


Figura A.7 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja puro após 72 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

APÊNDICE B – Curvas de resfriamento para o óleo de Soja 1, utilizadas para construir a Figura 57.

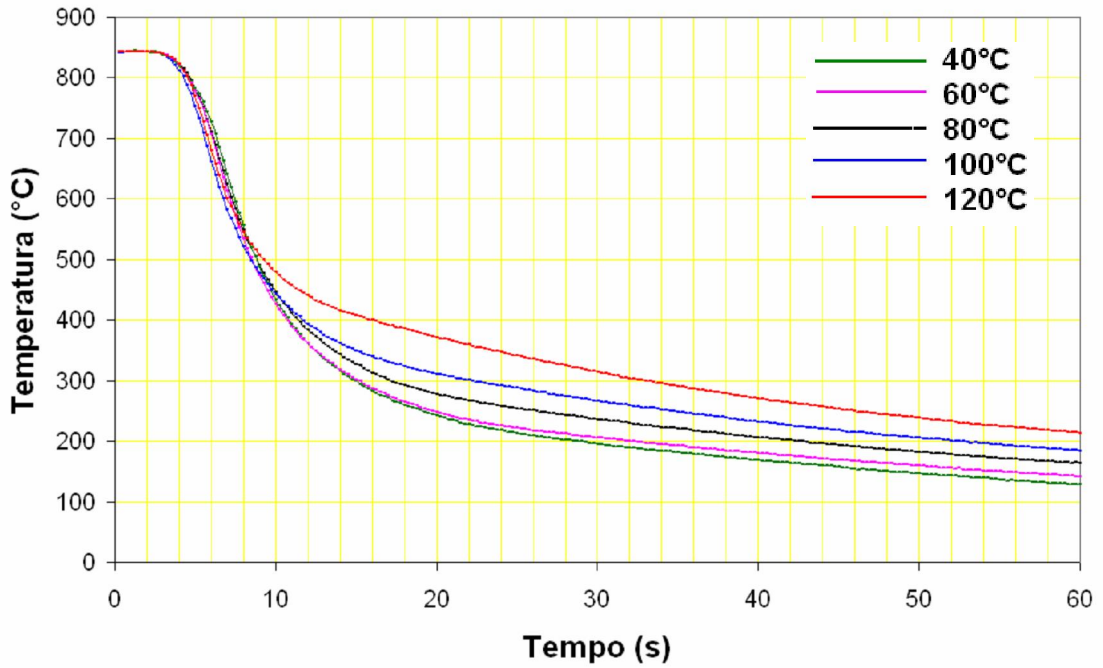


Figura B.1 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 1 no estado novo, nas diversas temperaturas do banho.

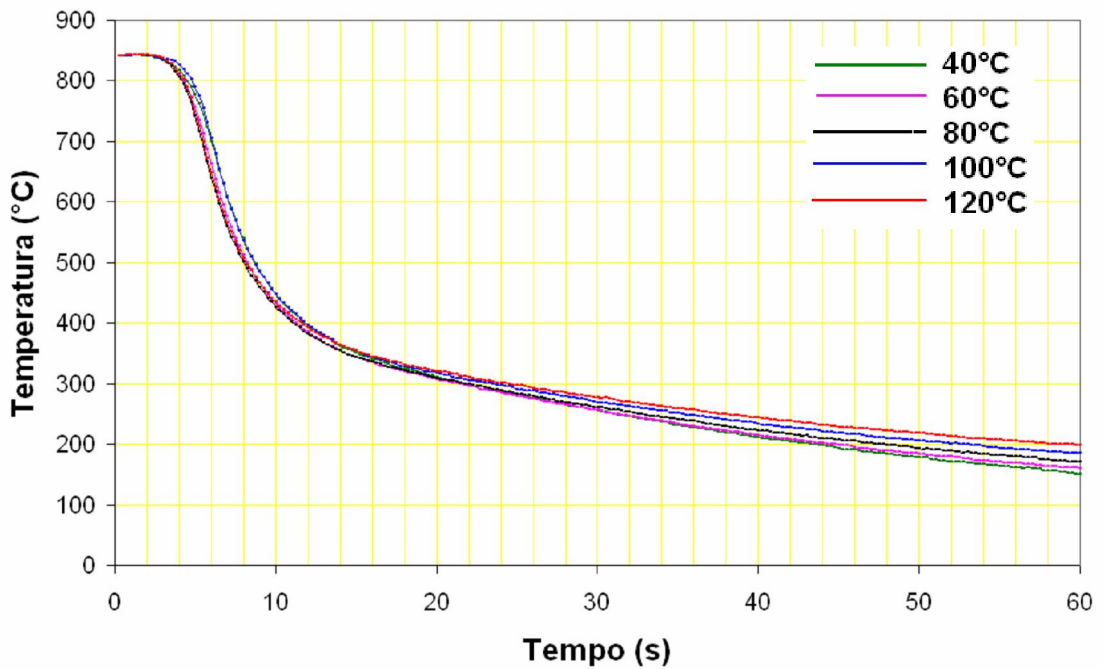


Figura B.2 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 1 após 12 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

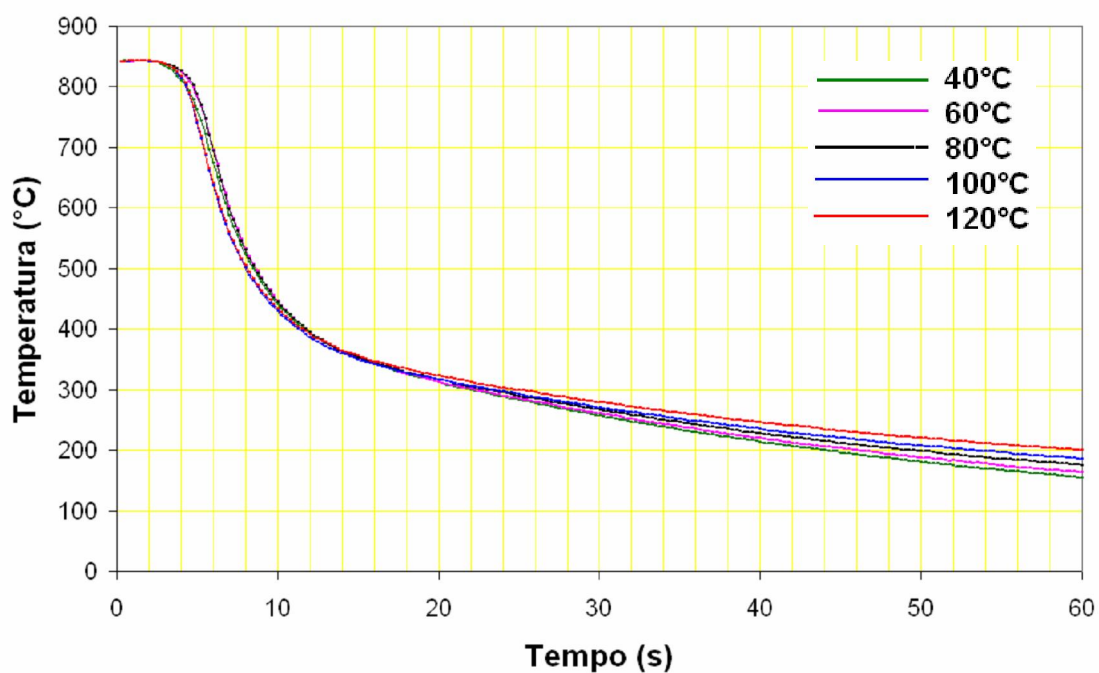


Figura B.3 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 1 após 24 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

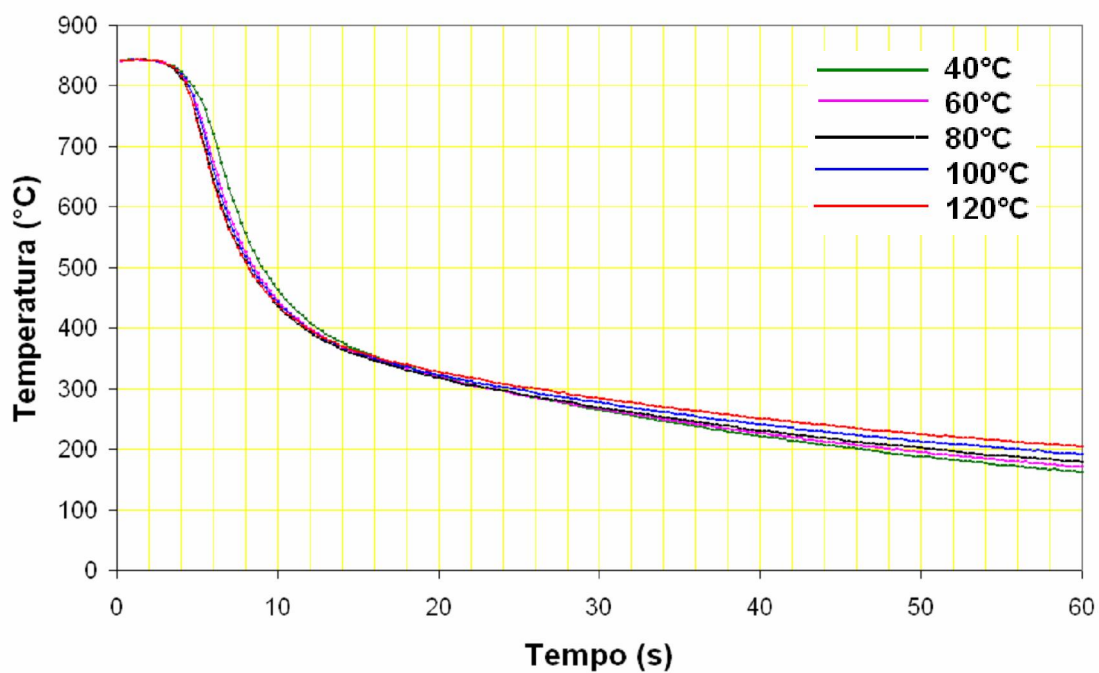


Figura B.4 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 1 após 36 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

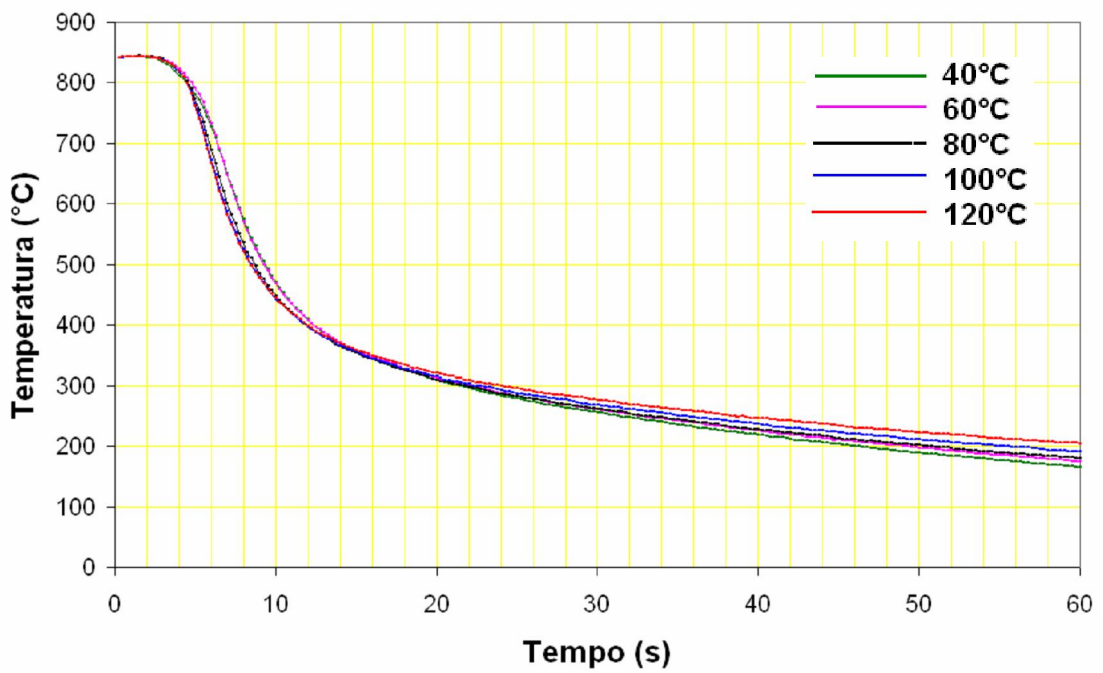


Figura B.5 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 1 após 48 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

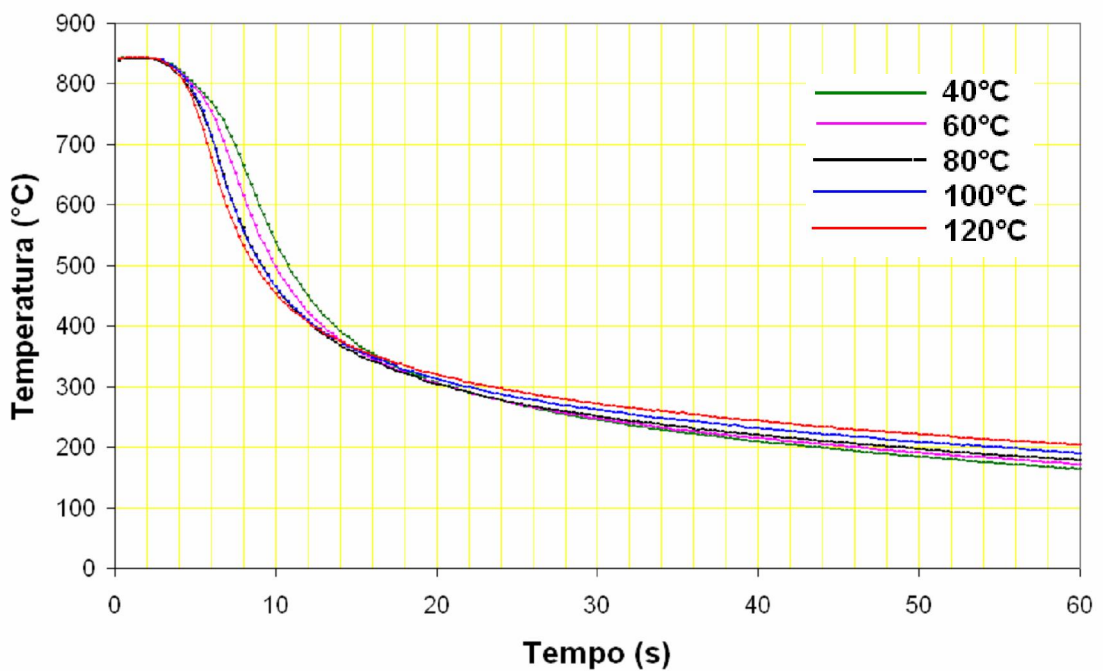


Figura B.6 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 1 após 60 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

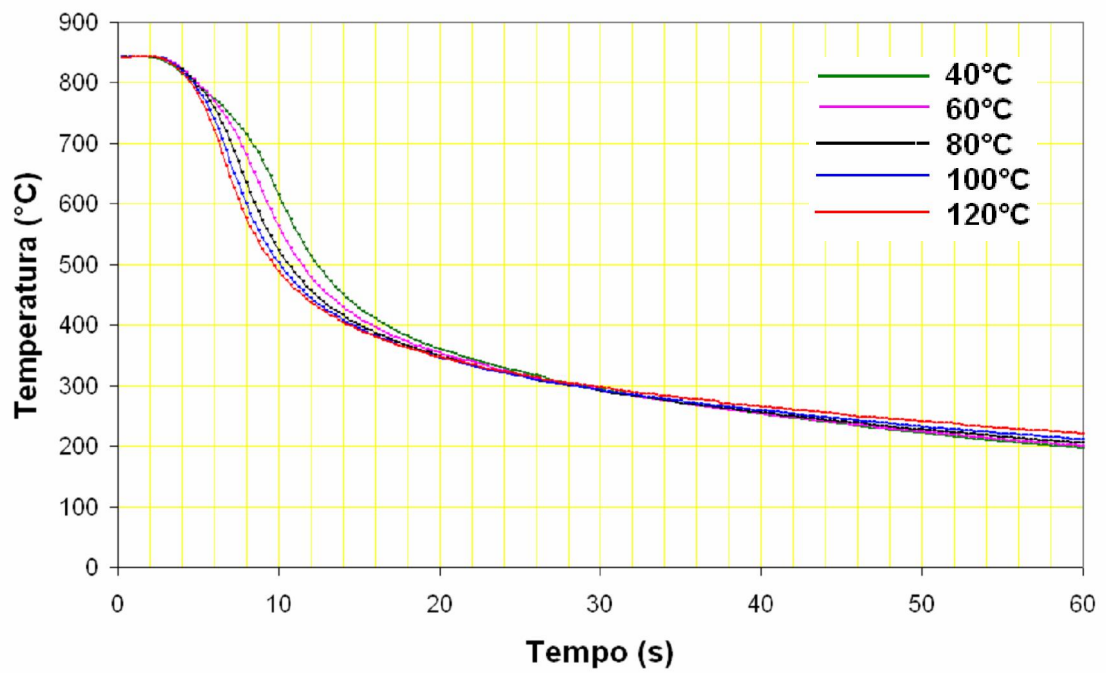


Figura B.7 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 1 após 72 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

APÊNDICE C – Curvas de resfriamento para o óleo de Soja 2, utilizadas para construir a Figura 58.

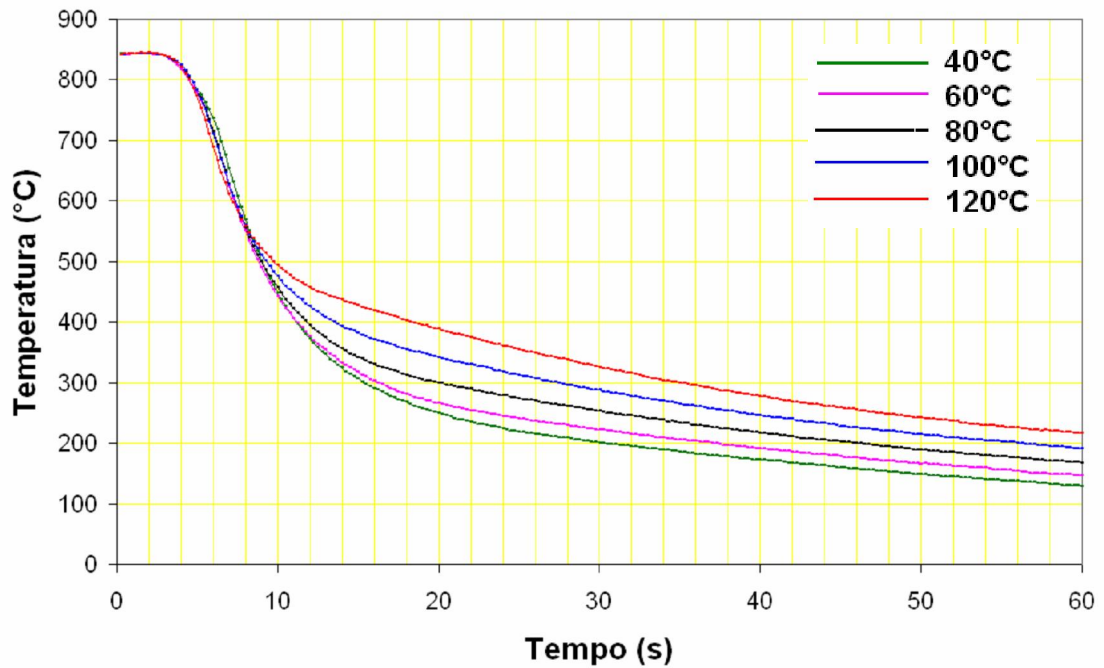


Figura C.1 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 2 no estado novo, nas diversas temperaturas do banho.

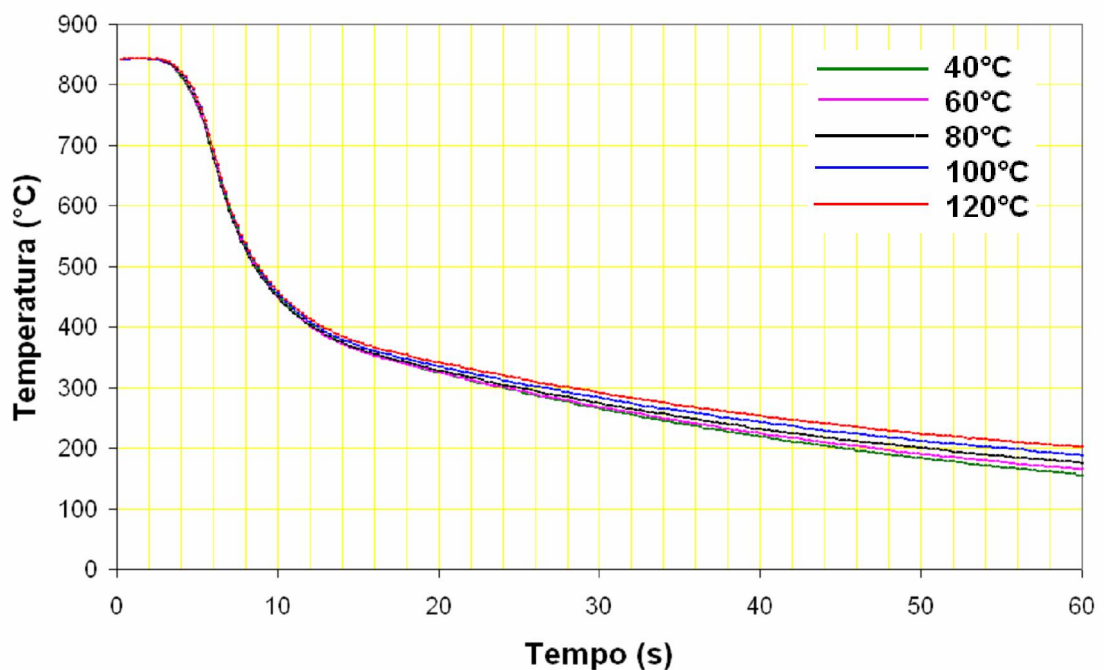


Figura C.2 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 2 após 12 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

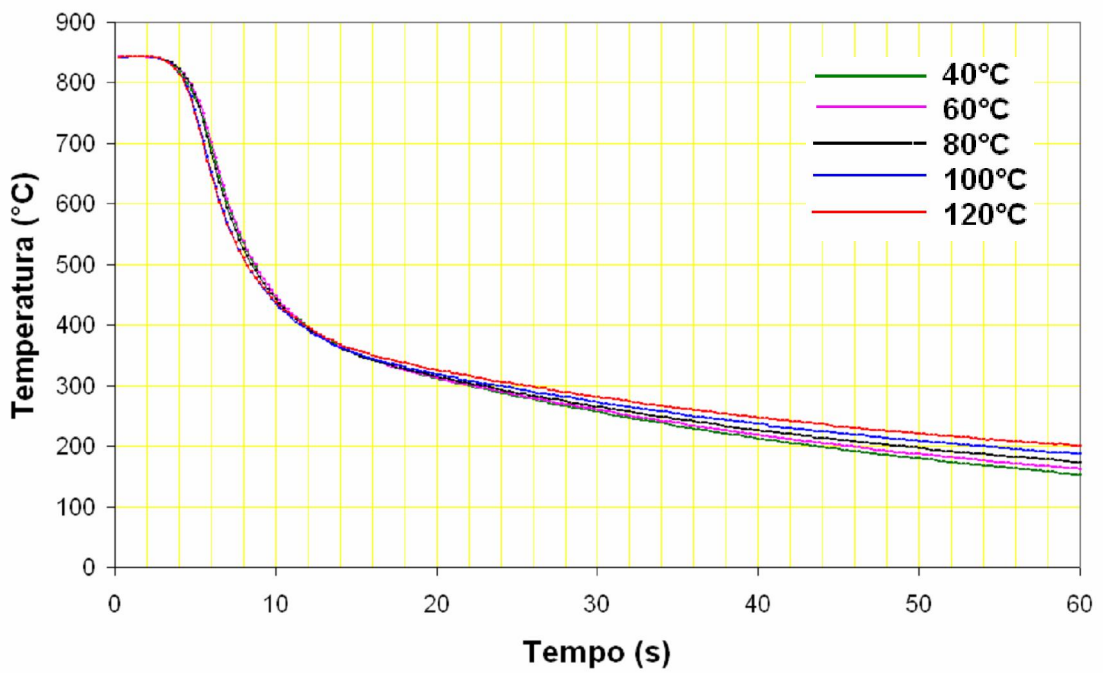


Figura C.3 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 2 após 24 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

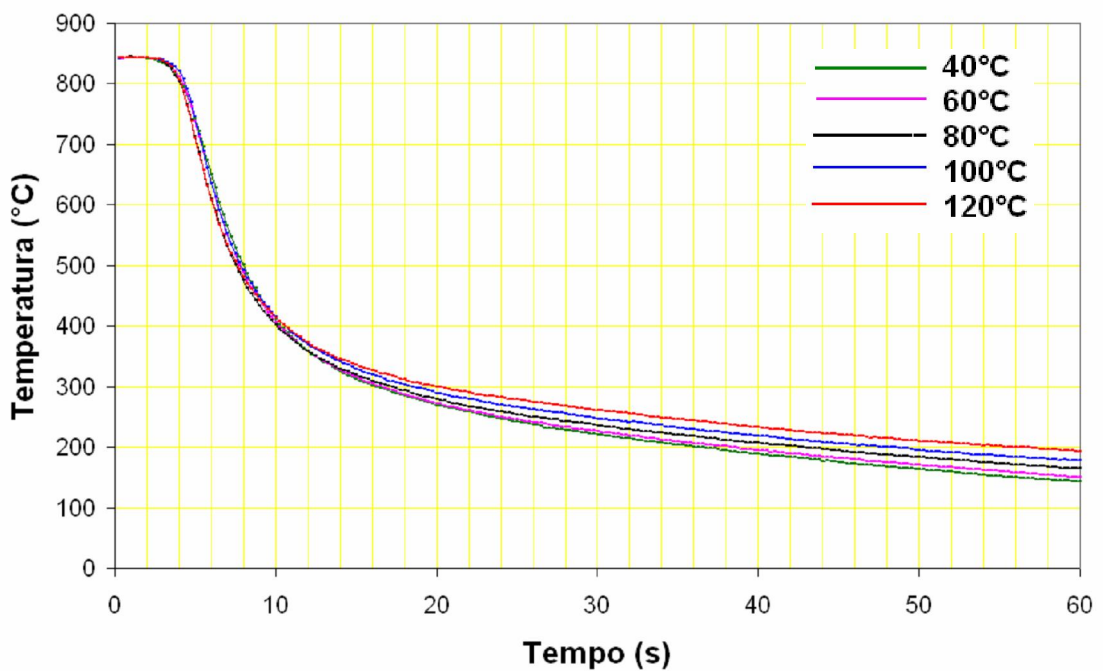


Figura C.4 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 2 após 36 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

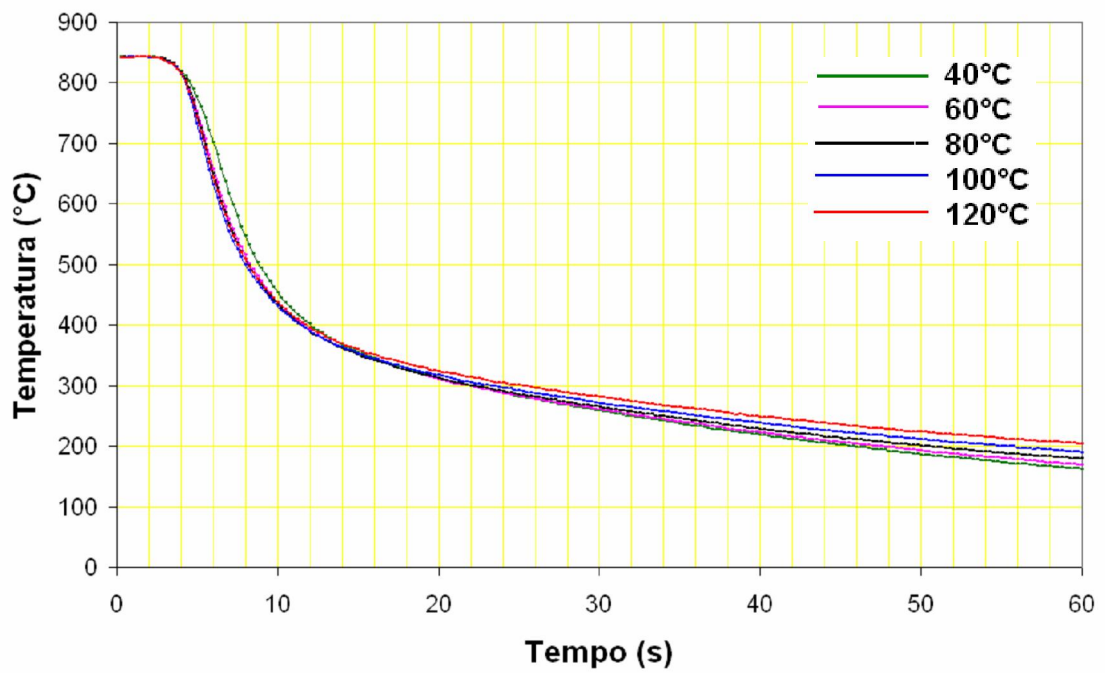


Figura C.5 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 2 após 48 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

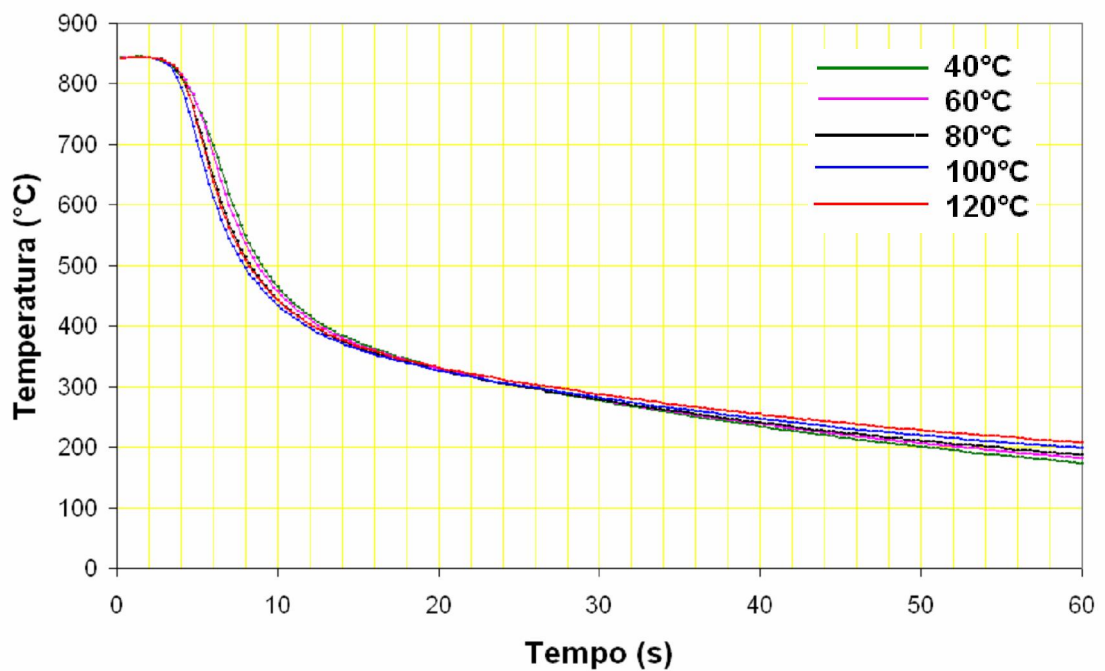


Figura C.6 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 2 após 60 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

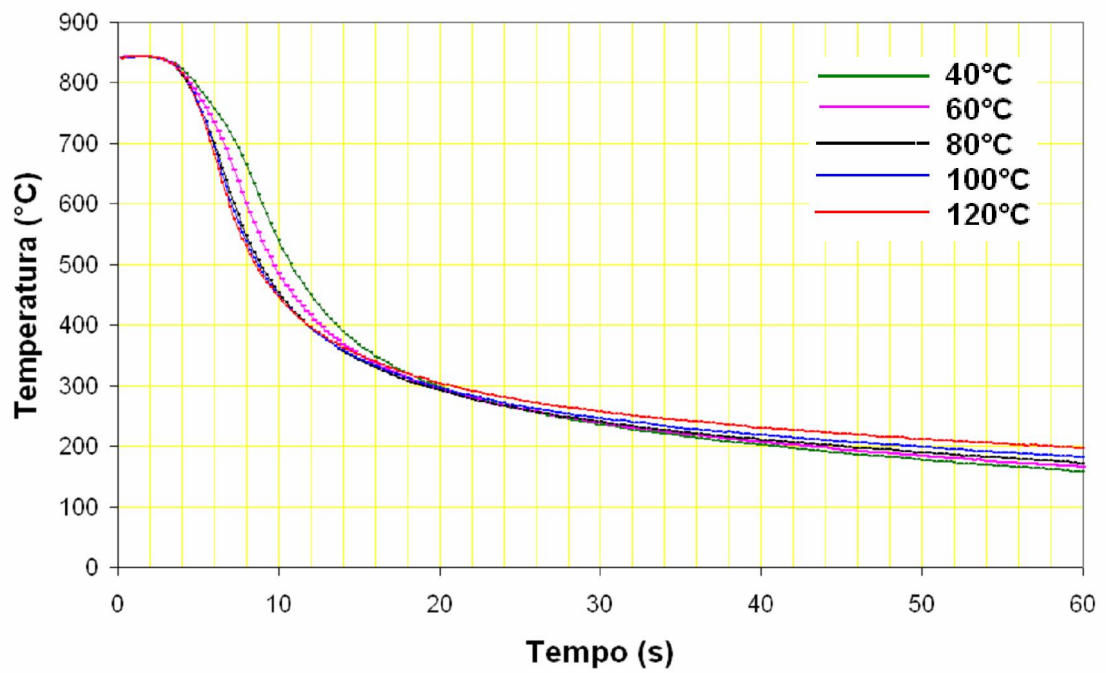


Figura C.7 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 2 após 72 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

APÊNDICE D – Curvas de resfriamento para o óleo de Soja 3, utilizadas para construir a Figura 59.

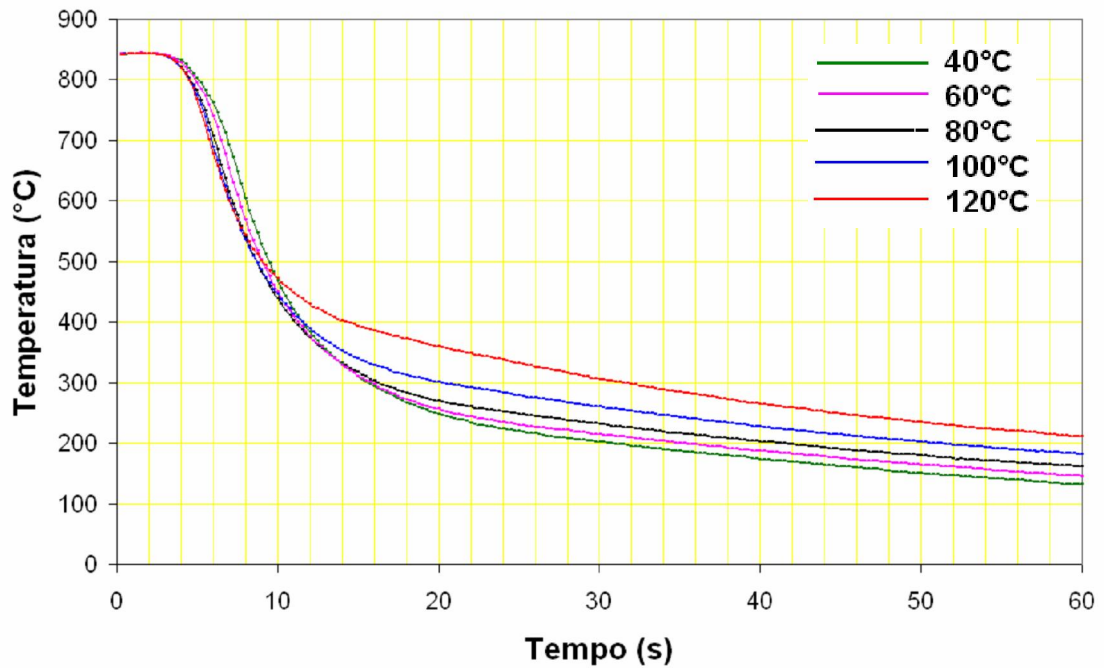


Figura D.1 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 3 no estado novo, nas diversas temperaturas do banho.

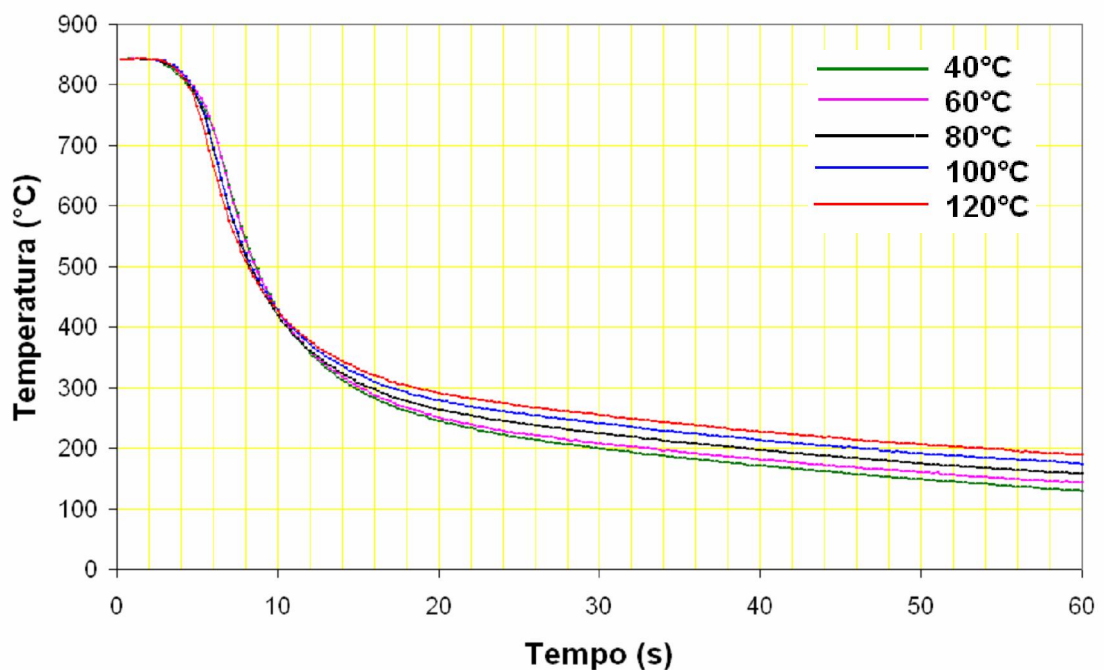


Figura D.2 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 3 após 12 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

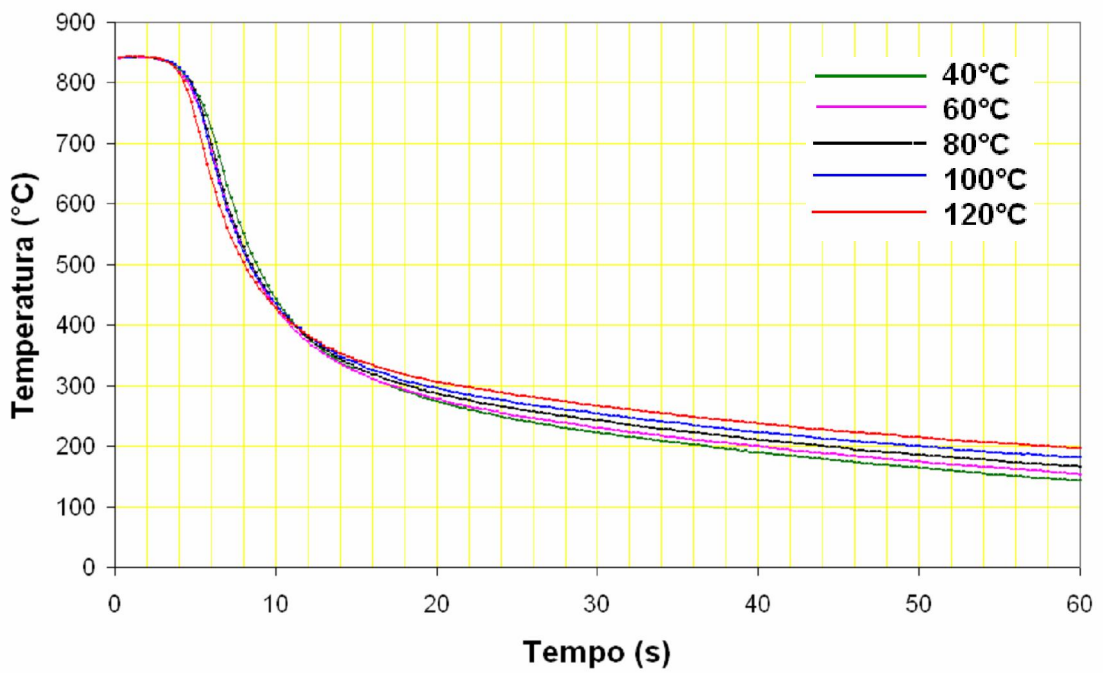


Figura D.3 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 3 após 24 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

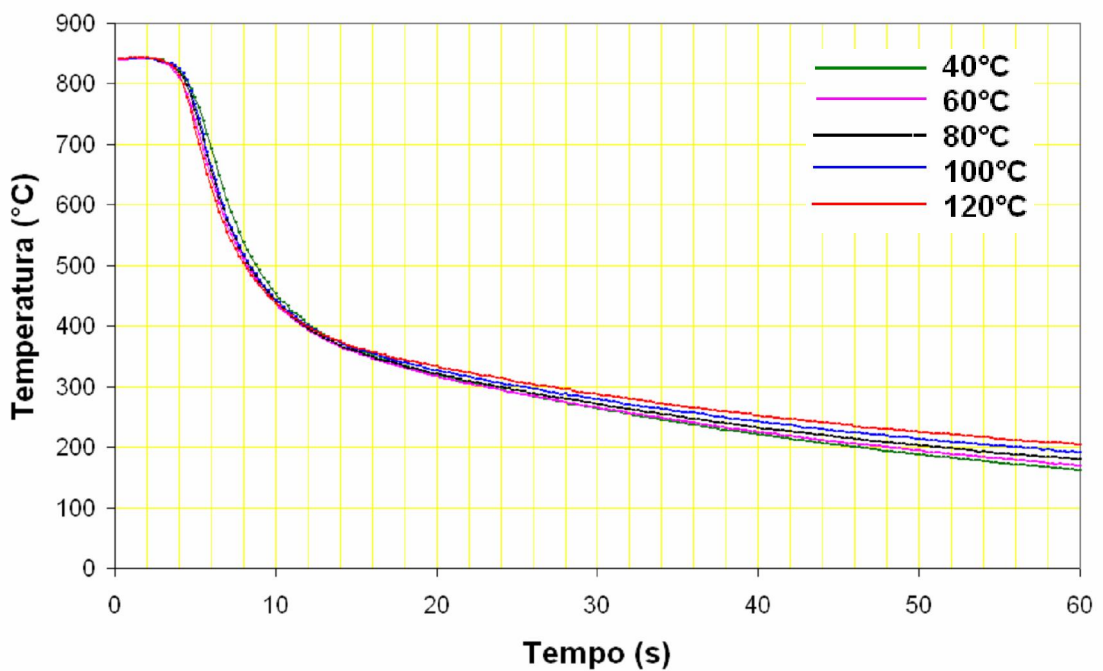


Figura D.4 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 3 após 36 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

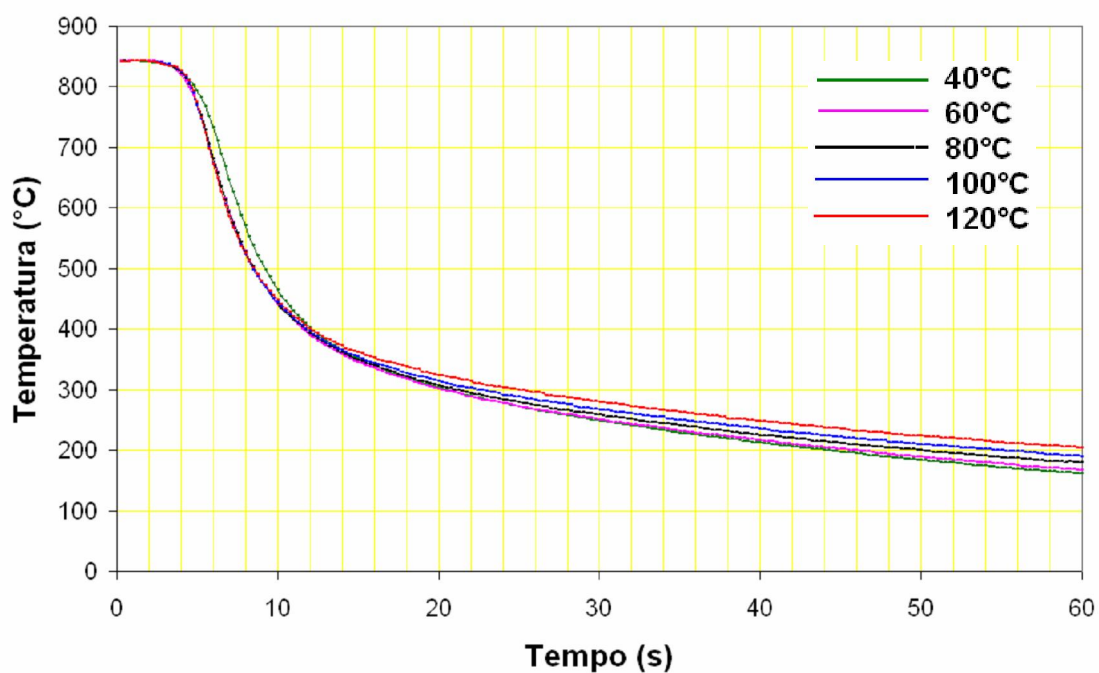


Figura D.5 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 3 após 48 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

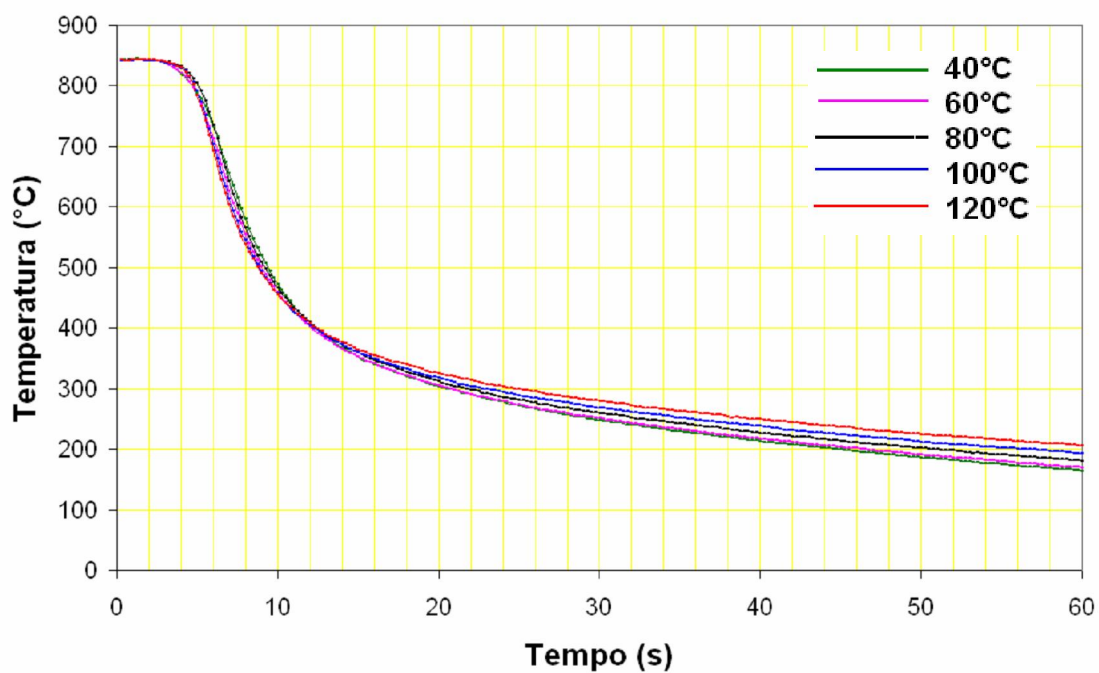


Figura D.6 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 3 após 60 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

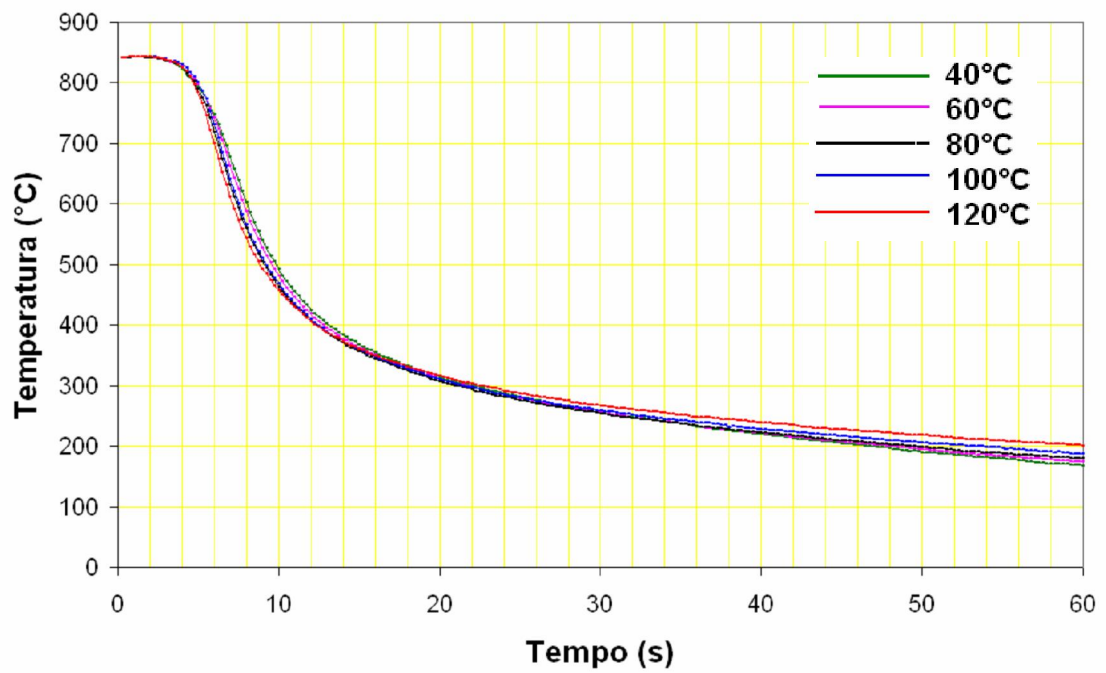


Figura D.7 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 3 após 72 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

APÊNDICE E – Curvas de resfriamento para o óleo de Soja 4, utilizadas para construir a Figura 60.

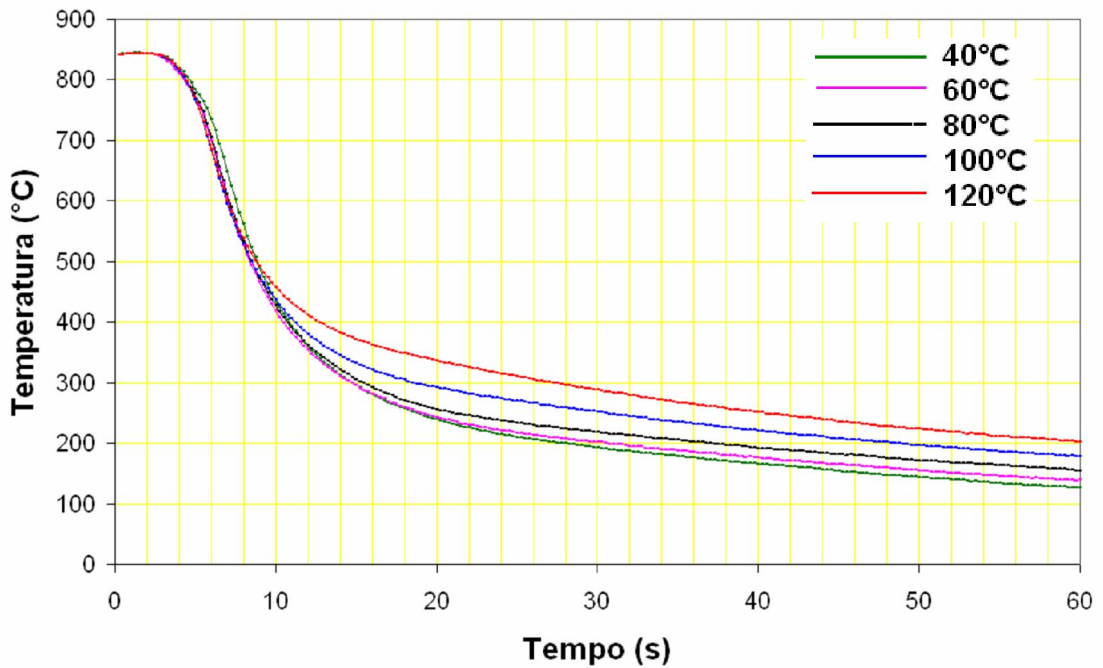


Figura E.1 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 4 no estado novo, nas diversas temperaturas do banho.

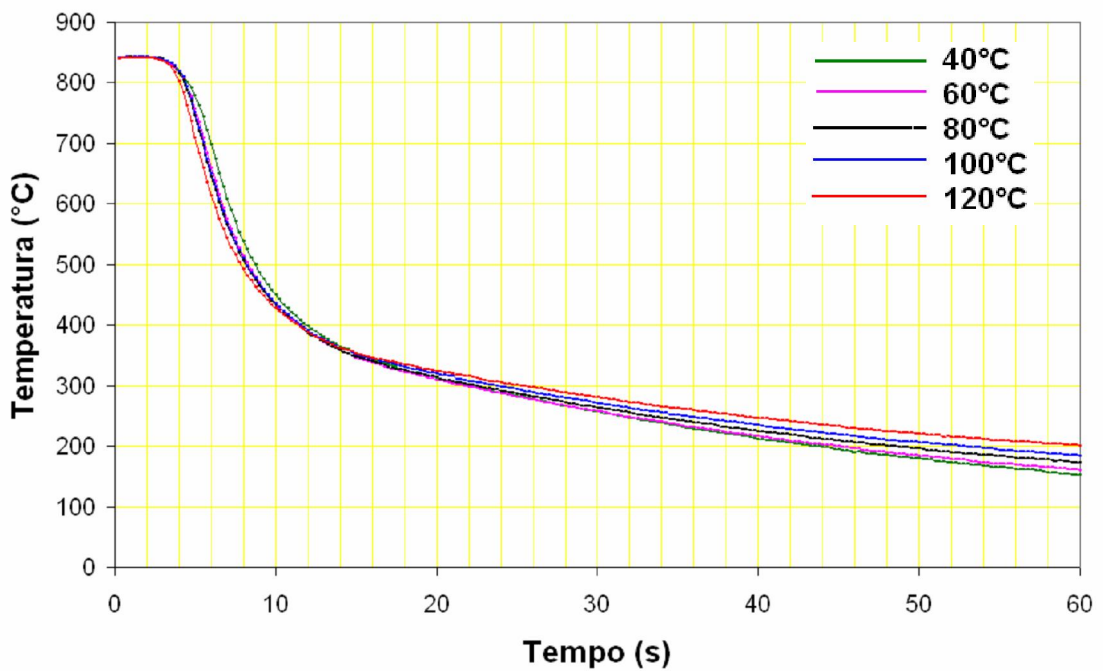


Figura E.2 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 4 após 12 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

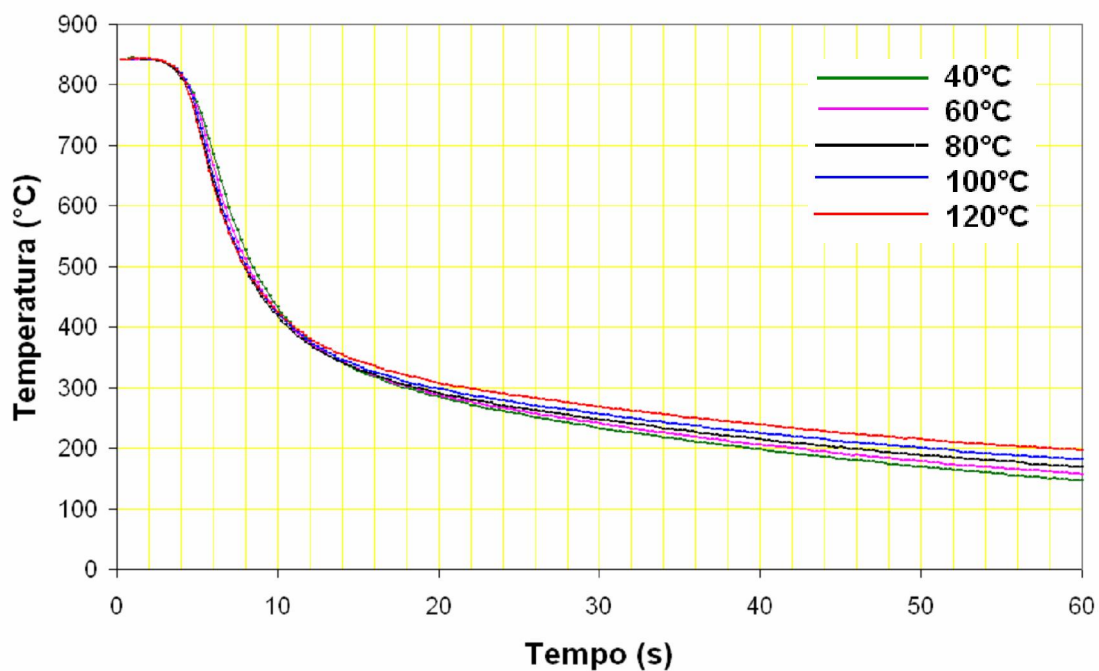


Figura E.3 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 4 após 24 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

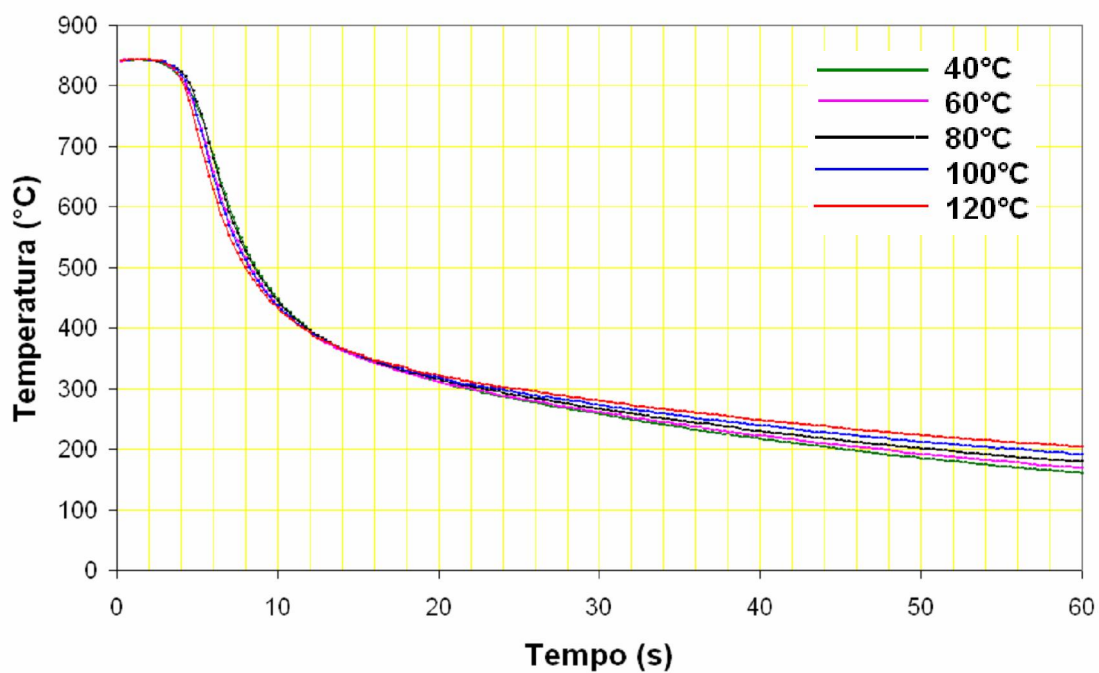


Figura E.4 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 4 após 36 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

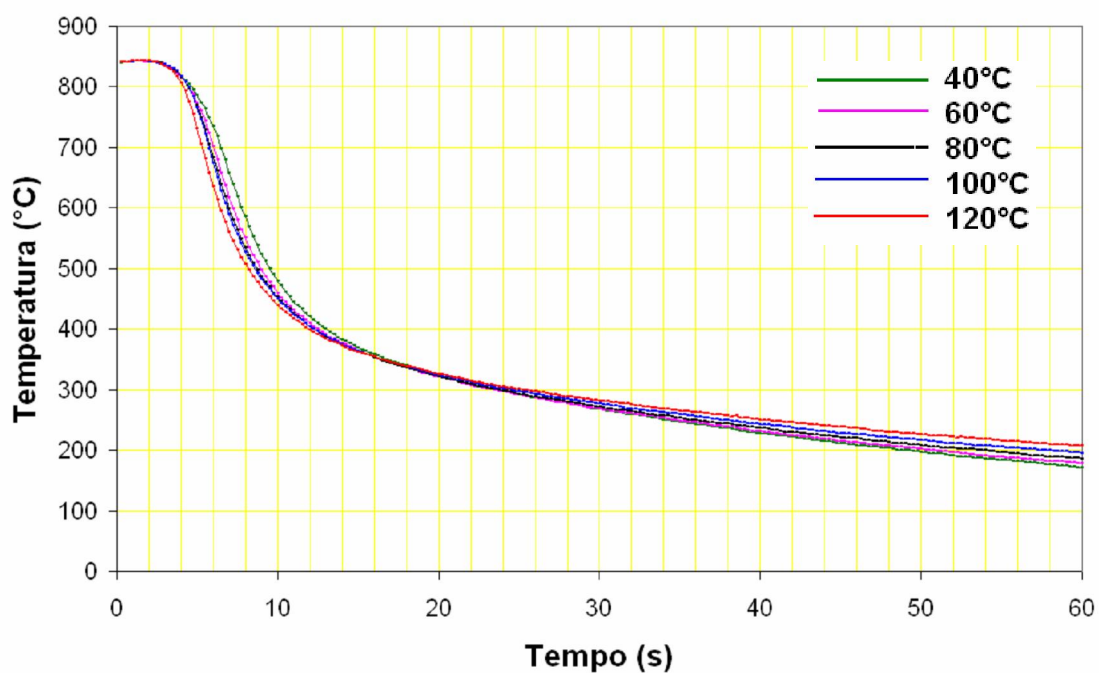


Figura E.5 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 4 após 48 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

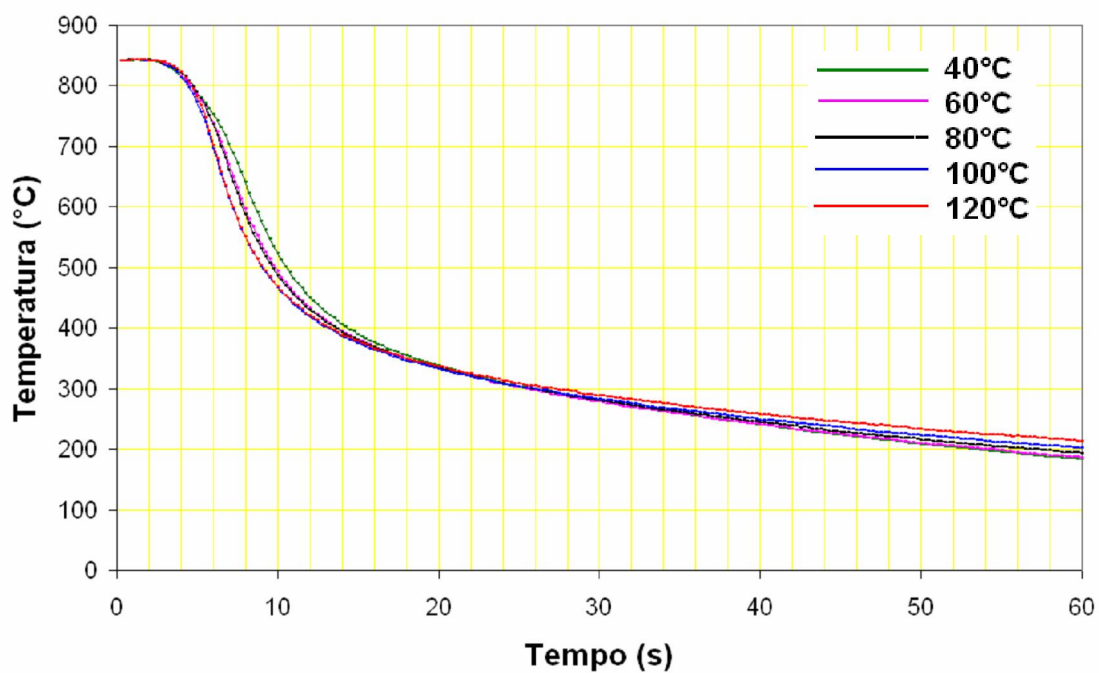


Figura E.6 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 4 após 60 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.

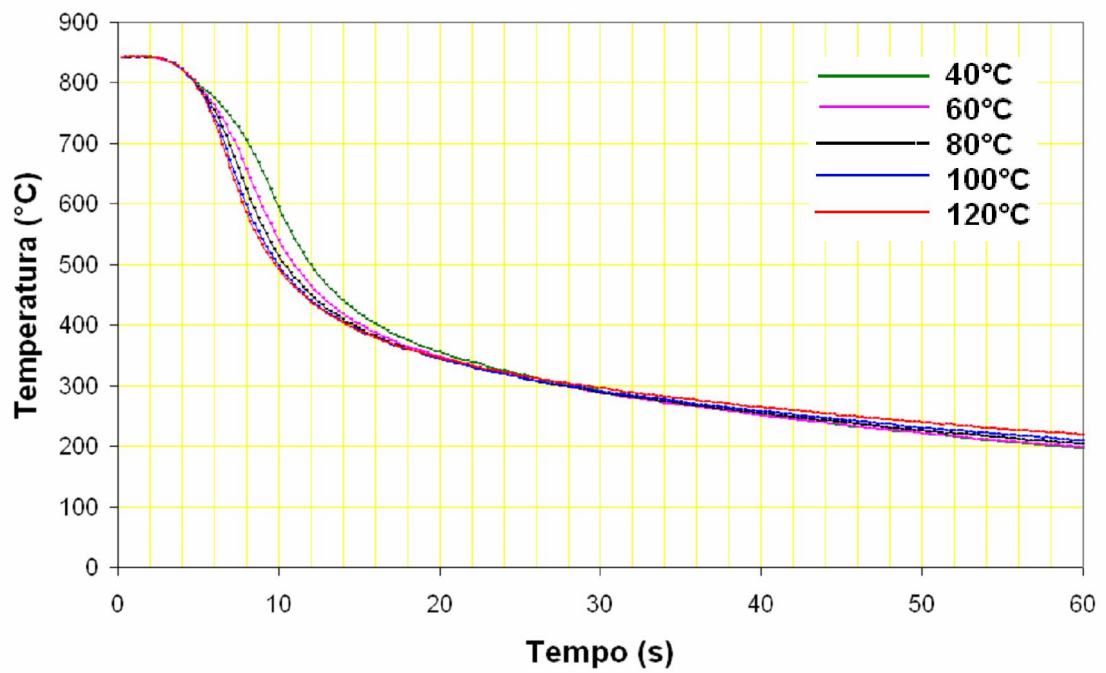


Figura E.7 – Curva de resfriamento, relacionando temperatura por tempo para o óleo de Soja 4 após 72 horas de envelhecimento acelerado, nas diversas temperaturas do banho.